

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Caracterização microestrutural e eletroquímica de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$  e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias  
de íon-Li exauridas**

**Eldis Maria Sartori Barbieri**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2014**

Eldis Maria Sartori Barbieri

**Caracterização microestrutural e eletroquímica de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íon-Li exauridas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito  
José Geraldo de Freitas

**VITÓRIA  
2014**

# **Caracterização microestrutural e eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íon-Li exauridas**

Eldis Maria Sartori Barbieri

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 26/05 /2014 por:

---

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Nerilso Bocchi  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Universidade Federal do Espírito Santo**

Vitória, 26 maio de 2014

*Aos meus pais, Irineu e Dilma, com carinho.*  
*À minha irmã Nêny e ao vovô Max, com saudades.*  
*A Pedro (meu Benzinho), Maria Clara e Beatriz*  
*dedico todo o meu Amor, minha Vida e meu Coração.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eustáquio, um incentivador, por todo o seu empenho em idealizar e concretizar o NCQP, fornecendo uma excelente estrutura para a realização dessa pesquisa.

Aos amigos do NCQP, que muito me ajudaram nessa caminhada, dando-me apoio técnico e emocional, especialmente, Cristina, Carlão, Suzy, Kenup, Carla, Roberta, Elivelton, Kamila, Didi e Odete.

Ao Prof. Valdemar e à Profa. Maria Tereza, pela competência e seriedade que coordenam o PPGQUI.

À querida Dirce (PPGQUI) e ao José Carlos (PPGFIS) pela amizade e ajuda burocrática.

A todos os professores do Departamento de Química:

Aos “antigos”, agradeço por todo o conhecimento compartilhado na graduação e pelo carinho com que me receberam quando, após 12 anos, a “casa” retornei, em especial, à Fátima, uma querida, e ao prof. Geovane, que além de professor é um grande amigo (terapeuta).

Aos “novatos”, obrigada pelos novos ensinamentos e/ou por terem me recebido tão bem, em especial aos professores: Josimar, Rafael, Lúcio, Anderson, Sandro e Geisamanda (amiga e professora).

Ao Prof. Alfredo, pelo apoio nas análises MEV, por fornecer o negro de fumo para a confecção dos eletrodos compósito e por sempre contribuir com a pesquisa.

Ao Jairo (LUCCAR), ao Ricardo (IFES), ao Paulinho (UFES) e ao Gustavo (LMC), pela amizade e por terem me ajudado na caracterização dos materiais.

Aos professores Nerilso, Rafael e Fátima, pela disponibilidade em fazer parte da banca examinadora, muito contribuindo para a minha formação acadêmica.

Ao professor Marcos, um agradecimento mais que especial, pois, graças à sua orientação, ao seu apoio, à sua paciência e, sobretudo, à sua humildade em compartilhar conhecimento e experiência, cheguei até aqui. A ele que, à sua maneira, quis me transformar numa “CIENTISTA”, toda a minha gratidão.

Agradeço pela amizade de todos os colegas do curso de química (graduação e mestrado), especialmente aos colegas do mestrado da turma 2012/1, aqui eu incluo a Karla, pela sua generosidade. Vocês foram fundamentais nessa minha caminhada.

Aos colegas e alunos da Escola São Domingos e do Colégio Sagrado Coração de Maria, obrigada pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

À UFES, CAPES e FAPES, pelo apoio financeiro. Ao Morgan e ao prof. Lúcio, que me ajudaram a ser bolsista CAPES e a dar um final feliz para a “*novela da bolsa*”.

Às queridas amigas, Márcias e Sílvias, obrigada pelo carinho, força e incentivo.

A vocês, Rivana e Luciana, mulheres, guerreiras, mestres, amigas... Muito obrigada!

O que seria dessa “CIENTISTA” sem vocês, meus queridos amigos de laboratório? Celante (Gisele), Demóstenes (Lília), Estêvão, Geisa, Julianas, Luiz, Pedro (Marina), Roberta, Surya (Gillan), Susany e Thiago.

*Quando se está com amigos, até os resultados se autoexplicam.*

Aos meus pais, Irineu e Dilma, que, com muita sabedoria, ensinaram-me a ser uma pessoa digna, determinada e resiliente, valorizando as amizades e percebendo a importância dos estudos. Meus queridos, nunca vou conseguir agradecer tudo o que vocês fizeram e fazem por mim.

Aos meus familiares, sou muito grata por vocês terem suprido de amor e cuidados as minhas filhas, Maria Clara e Beatriz, nos momentos em que eu estava ausente. Agradeço, em especial, à minha sogra Dinorah, à minha irmã Angelica, ao meu cunhado Dílio e às minhas sobrinhas Luiza e Sofia.

À Maria Clara e Beatriz, que ansiosamente esperaram eu terminar a minha “*tarefa de casa*” e, por vezes, tiveram a paciência impaciente de criança. Agradeço por se orgulharem de mim mesmo quando vocês queriam brincar e eu me sentia como uma bateria exaurida. Eu só tenho a dizer que AMO vocês.

Agradeço a Deus por ter-me permitido encontrar a minha outra metade, Pedro (*meu Benzinho*), pois só por inteira seria capaz de vencer os desafios impostos pela vida. Obrigada, meu Amor!

Obrigada a todos que “fizeram” este mestrado comigo, afinal, sozinha eu não teria competência, resistência, coerência, paciência, persistência... para fazer CIÊNCIA.

*“Se não puder voar, corra.  
Se não puder correr, ande.  
Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito.”  
Martin Luther King Jr.*

*“Continue a nadar, continue a nadar...”  
Dori – Procurando Nemo*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Principais componentes das baterias de íons de lítio.....	28
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática de uma bateria de íons de lítio.....	30
<b>Figura 3:</b> Modelo, tipo <i>ball-and-stick</i> , de parte da estrutura cristalina do $\text{LiCoO}_2$ ...	32
<b>Figura 4:</b> Modelo para a estrutura cristalina do grafite.....	33
<b>Figura 5:</b> Consumo mundial de cobalto em 2013.....	42
<b>Figura 6:</b> Estrutura lamelar do $\text{Co(OH)}_2$ .....	43
<b>Figura 7:</b> Modelo tipo <i>ball-and-stick</i> para $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	45
<b>Figura 8:</b> Difratoograma de raios X do material ativo do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas.....	56
<b>Figura 9:</b> Curva de titulação para precipitação química de $\text{Co(OH)}_2$ , em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .....	57
<b>Figura 10:</b> Voltamogramas cíclicos típicos para a formação do filme $\text{Co(OH)}_2$ , em velocidades de varredura de 1, 5 e $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em substrato de alumínio.....	58
<b>Figura 11:</b> Micrografias (MEV) dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ : (A) Al, (B) $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (C) $1,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (D) $1,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (E) $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (F) $2,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (G) $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (H) $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (I) $7,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (J) $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , em $-1,00 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , em substrato de alumínio.....	60
<b>Figura 12:</b> Difratoogramas de raios X para o $\text{Co(OH)}_2$ obtido por: (A) precipitação química e (B) precipitação eletroquímica ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ).....	61
<b>Figura 13:</b> Espectros Raman para o $\text{Co(OH)}_2$ obtido por: (A) precipitação química e (B) precipitação eletroquímica ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ) .....	62
<b>Figura 14:</b> Espectros de infravermelho para o $\text{Co(OH)}_2$ obtido por PQ e PE ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ).....	63
<b>Figura 15:</b> Curvas termogravimétricas para o $\text{Co(OH)}_2$ obtido por: (A) PQ e (B) PE ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ); em atmosfera de ar, a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de alumina.....	65
<b>Figura 16.</b> Difratoogramas de raios X para o $\text{Co}_3\text{O}_4$ sintetizado a partir do $\text{Co(OH)}_2$ obtido por: (A) PQ e (B) PE ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ).....	66



<b>Figura 17:</b> Micrografias para os eletrodos compósitos: (A) EC <sub>PQ</sub> (B) EC <sub>PE</sub> .....	67
<b>Figura 18:</b> Voltamogramas cíclicos típicos para eletrodos compósitos de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , em KOH 6,0 mol L <sup>-1</sup> : (A) EC <sub>PQ</sub> a 1 mV s <sup>-1</sup> , (B) EC <sub>PQ</sub> a 10 mV s <sup>-1</sup> , (C) EC <sub>PE</sub> a 1 mV s <sup>-1</sup> , (D) EC <sub>PE</sub> a 10 mV s <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 19:</b> Eficiência de carga em função do número de ciclos para os eletrodos compósitos EC <sub>PQ</sub> e EC <sub>PE</sub> , para velocidades de varreduras de 1 e 10 mV s <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 20:</b> Voltamograma cíclico típico para eletrodeposição de Co(OH) <sub>2</sub> em substrato de ITO, com velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 21:</b> Voltamograma cíclico típico para o filme de Co(OH) <sub>2</sub> sobre ITO, a 10 mV s <sup>-1</sup> em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	72
<b>Figura 22:</b> Voltamogramas cíclicos típicos para Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sobre ITO, A) a 1 mV s <sup>-1</sup> e B) a 10 mV s <sup>-1</sup> , em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , vs Hg/HgO.....	73
<b>Figura 23:</b> Capacitância específica para o filme Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO (1 e 10 mV s <sup>-1</sup> ).....	74
<b>Figura 24:</b> Ciclos de carga e descarga para Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sobre ITO em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , corrente de 111,1 mA g <sup>-1</sup> , tempo de carga e descarga de 60 s e massa de material ativo de 0,0018 g.....	75
<b>Figura 25:</b> Difrátogramas de raios X, A) Co(OH) <sub>2</sub> eletrodepositado sobre o ITO, 20 C cm <sup>-2</sup> e B) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizado através da calcinação do Co(OH) <sub>2</sub> /ITO.....	76
<b>Figura 26:</b> Micrografias, A) Co(OH) <sub>2</sub> etetrodepositado sobre o ITO, 20 C cm <sup>-2</sup> e B) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizado através da calcinação do filme de Co(OH) <sub>2</sub> sobre o ITO.....	77
<b>Figura 27:</b> Voltamogramas cíclicos do banho de eletrodeposição do Co em substrato de alumínio e velocidade de varredura de 10 mv s <sup>-1</sup> .....	78
<b>Figura 28:</b> Cronoamperograma para eletrodeposição de Co metálico sobre substrato de Al, -1,10 V vs Ag/AgCl e 100 C cm <sup>-2</sup> .....	79
<b>Figura 29:</b> Difrátograma de raios X para eletrodepósito de Co metálico.....	80
<b>Figura 30:</b> Micrografia para eletrodepósito de Co metálico (100 C cm <sup>-2</sup> ).....	80
<b>Figura 31:</b> Voltamograma cíclico típico para Co metálico a 10 mV s <sup>-1</sup> em KOH 6,0 mol L <sup>-1</sup> vs Hg/HgO.....	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Processos de reciclagem e materiais recuperados.....	39
<b>Tabela 2:</b> Reservas e a produção mundial de minério de cobalto.....	41
<b>Tabela 3:</b> Composição dos eletrodos compósitos.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABREPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicações

ATG/DTG – Análise Termogravimétrica/Diferencial Termogravimétrica

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difractometria de Raios X

EC<sub>PE</sub> - Eletrodo Compósito feito com Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtido pela calcinação do Co(OH)<sub>2</sub> Precipitado Eletroquimicamente

EC<sub>PQ</sub> - Eletrodo Compósito feito com Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtido pela calcinação do Co(OH)<sub>2</sub> Precipitado Quimicamente

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LME - London Metal Exchange

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA - Ministério do Meio Ambiente

NBR - Norma Brasileira

PE - Precipitação Eletroquímica

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

PQ - Precipitação Química

SISNAMA - Sistema Nacional do Meio Ambiente

SNVS - Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

STEP – Solving The E-waste Problem

SUASA - Sistema Único de Atenção à Sanidade Agropecuária

UNU - Universidade das Nações Unidas

VC - Voltametria Cíclica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_m$  - Capacitância específica

$\alpha$  - Eficiência de carga

## RESUMO

Nesse trabalho, o cátodo de baterias de íons de lítio exauridas foi reciclado como  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e cobalto metálico. O  $\text{Co(OH)}_2$  foi obtido por precipitação química e eletroquímica, já o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi obtido por tratamento térmico do  $\text{Co(OH)}_2$ , a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h em atmosfera de ar. A caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi por voltametria cíclica em  $\text{KOH}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Verificou-se a presença de um pico anódico em  $0,49 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg/HgO}$ ), onde o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sofreu oxidação para  $\text{CoOOH}$  e, simultaneamente, foi oxidado à  $\text{CoO}_2$ . No processo catódico, observou-se um pico em  $0,43 \text{ V}$  e  $0,44 \text{ V}$  e outro a  $0,36 \text{ V}$  e  $0,37 \text{ V}$ , onde o  $\text{CoO}_2$  sofreu redução para  $\text{CoOOH}$ , e este se reduziu a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mostraram boa reversibilidade, boa eficiência de carga e uma capacitância específica de  $13,0 \text{ F g}^{-1}$  ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ). Foram obtidos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a partir da solução lixiviada dos cátodos dessas baterias; os filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foram eletrodepositados sobre vidro condutor com aplicação de  $-0,85 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ) e  $20 \text{ C cm}^{-2}$ . O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi obtido por tratamento térmico do  $\text{Co(OH)}_2$ . A voltametria cíclica do filme de  $\text{Co(OH)}_2$  em  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  exibiu três picos anódicos no primeiro ciclo, devido à oxidação do  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , conversão do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoOOH}$ , seguido da formação do  $\text{CoO}_2$  e oxidação da água. A ausência de picos catódicos mostrou que a oxidação do  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{CoO}_2$  é irreversível. Para o eletrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , verificou-se a existência de um par redox associado à oxidação reversível do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}_2$ . O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido teve uma eficiência de carga de 77%, capacitância específica de  $31,2 \text{ F g}^{-1}$  ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) e  $10,5 \text{ F g}^{-1}$  ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) e apresentou boa repetibilidade nos ciclos de carga/descarga, com corrente de  $111,1 \text{ mA g}^{-1}$  e capacitância específica de  $4,4 \text{ F g}^{-1}$ . O cobalto metálico eletrodepositado em  $-1,10 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ) e  $100 \text{ C cm}^{-2}$  apresentou superfície homogênea e o seu estudo voltamétrico, em  $\text{KOH}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , mostrou a ocorrência dos pares redox ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ) e ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ ) em  $0,10 \text{ V}$  e  $0,49 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg/HgO}$ ), respectivamente. Esse estudo forneceu importantes parâmetros para o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem para baterias de íons de lítio exauridas e a obtenção de materiais com características promissoras para uso em dispositivos eletroquímicos.

**Palavras-chave:** Metais - Reaproveitamento, Cobalto, Baterias elétricas, Eletroquímica

## ABSTRACT

In this work, the cathodes of spent Li-ion batteries have been recycled as  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and metallic cobalt. The  $\text{Co}(\text{OH})_2$  was obtained by chemical and electrochemical precipitation, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was obtained by heat treating  $\text{Co}(\text{OH})_2$  at  $450^\circ\text{C}$  for 3 h in an air atmosphere. Cyclic voltammetry (CV) was then used for the electrochemical characterization of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite electrodes. It was found the presence of an anodic peak at 0.49 V (vs Hg/HgO), where oxidation  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoOOH}$  occurred, and simultaneously, and this was oxidized to  $\text{CoO}_2$ . In the cathodic process, the  $\text{CoO}_2$  undergoes reduction to  $\text{CoOOH}$ , and this was reduced to  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . In this case, the cyclic voltammetry there was a peak at 0.43V and 0.44V and another at 0.36 V and 0.37 V. The composite electrodes containing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  showed reversibility, charge efficiency, and a specific capacitance of  $13.0 \text{ F g}^{-1}$  ( $1.0 \text{ mV s}^{-1}$ ).  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films were obtained using a solution to leach the cathodes of spent Li-ion batteries, the  $\text{Co}(\text{OH})_2$  was electrodeposited onto conductive glass by the application of  $-0.85 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), with a charge density of  $20 \text{ C cm}^{-2}$ . The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was obtained by heat-treating the film of  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . The cyclic voltammetry of  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , in  $\text{KOH } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , showed three anodic peaks in the first cycle associated with the oxidation of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , the conversion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  into  $\text{CoOOH}$ , and the formation of  $\text{CoOOH}$  to  $\text{CoO}_2$  and the oxidation of water. The absence of cathodic peaks showed that oxidation from  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to  $\text{CoO}_2$  is irreversible. For  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrode, there was the existence of a redox pair associated with reversible oxidation of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoO}_2$ . The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtained had a charge efficiency of 77%, the specific capacitance of  $31.2 \text{ g F}^{-1}$  ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) and  $10.5 \text{ g F}^{-1}$  ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) and presented charge and discharge's cycles with good repeatability, current  $111.1 \text{ mA g}^{-1}$  and specific capacitance of  $4.4 \text{ F g}^{-1}$ . The electrodeposited metallic cobalt,  $-1.10 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) and  $100 \text{ C cm}^{-2}$  showed uniform surface and its voltammetric study, in  $\text{KOH } 6.0 \text{ mol L}^{-1}$ , showed the occurrence of redox pair ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ) and ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ ) at  $0.10 \text{ V}$  and  $0.49 \text{ V}$  (vs Hg/HgO), respectively. This study provides important parameters for developing of new technologies for the recycling of batteries Li-ion, to obtain materials with promising characteristics for use in electrochemical devices.

**Keyword:** Metals - Recycling, Cobalt, Electric batteries, Electrochemistry

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	19
1.1. Considerações iniciais	19
1.2. Abordagem geral sobre os resíduos sólidos	21
1.3. Resíduos de pilhas e baterias	23
1.4. Baterias de íons de lítio	26
1.4.1. Funcionamento das baterias de íons de lítio	28
1.4.2. Cátodo das baterias de íons de lítio	30
1.4.3. Ânodo das baterias de íons de lítio	33
1.4.4. Eletrólito	34
1.4.5. Separador	35
1.5. Processos de reciclagem de baterias	36
1.5.1. Rota mineral	37
1.5.2. Rota pirometalúrgica	38
1.5.3. Rota hidrometalúrgica	38
1.5.4. Processos de reciclagem e principais metais recuperados	39
1.6. Compostos do cobalto obtidos a partir de baterias de íons de lítio exauridas	40
1.6.1. Cobalto	40
1.6.2. Hidróxido de Cobalto II	42
1.6.3. Óxido salino (duplo) de cobalto	44
<b>2. OBJETIVOS</b>	47
2.1. Objetivos gerais	47
2.2. Objetivos específicos	47



<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>48</b>
3.1. Coleta, seleção, triagem e desmantelamento das baterias.....	48
3.2. Preparo dos banhos de eletrodeposição.....	49
3.2.1. Banho de eletrodeposição do $\text{Co(OH)}_2$ .....	49
3.2.2. Banho de eletrodeposição do Co metálico.....	49
3.3. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	50
3.3.1. Precipitação química do material precursor $\text{Co(OH)}_2$ .....	50
3.3.2. Precipitação eletroquímica do material precursor $\text{Co(OH)}_2$ .....	50
3.3.3. Preparo e análise eletroquímica dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ - negro de fumo-resina epóxi.....	51
3.3.4. Equipamentos utilizados para a caracterização de materiais.....	52
3.4. Síntese e caracterização de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO.....	53
3.4.1. Preparação dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO.....	53
3.4.2. Caracterização dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO.....	54
3.5. Síntese e caracterização do Co metálico eletrodepositado.....	54
3.5.1. Eletrodeposição do Co metálico.....	54
3.5.2. Caracterização do Co metálico.....	55
3.5.3. Comportamento eletroquímico do Co metálico.....	55
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
4.1. Caracterização do material ativo do cátodo das baterias de íons de lítio exauridas.....	56
4.2. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	57
4.2.1. Precipitação química do $\text{Co(OH)}_2$ .....	57
4.2.2. Formação eletroquímica dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ .....	57

4.2.3. Caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ obtido por precipitação química e eletroquímica.....	61
4.2.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos.....	68
4.3. Síntese e caracterização de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO.....	70
4.3.1. Formação eletroquímica e caracterização do filme de $\text{Co(OH)}_2$ sobre o ITO.....	70
4.3.2. Propriedades eletroquímicas do filme de $\text{Co}_3\text{O}_4$ sobre o ITO.....	73
4.3.3. Caracterização dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ sobre ITO por DRX e MEV.....	75
4.4. Síntese e caracterização do cobalto metálico eletrodepositado.....	78
4.4.1. Formação dos eletrodepósitos de Co metálico.....	78
4.4.2. Caracterização dos eletrodepósitos de Co metálico.....	79
4.4.3. Comportamento eletroquímico do Co metálico.....	80
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
5.1. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	82
5.2. Síntese e caracterização de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO.....	83
5.3. Síntese e caracterização do Co metálico eletrodepositado.....	84
<b>6. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

A expansão mundial da economia trouxe como resultado o fenômeno da globalização, que tem sido cada vez mais facilitado pelos avanços tecnológicos. Em decorrência disso, cresce o uso de dispositivos eletroeletrônicos, sobre tudo os portáteis, tais como: telefones celulares, computadores portáteis, equipamentos médicos implantáveis, veículos híbridos elétricos etc., os quais são dependentes de acumuladores de energia (BRUCE, SCROSATI e TARASCON, 2008).

Dentre os diversos tipos de baterias existentes no mercado, as baterias de íons de lítio vêm se destacando em função da sua utilização em telefones celulares. Segundo dados da ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), em janeiro de 2014 o Brasil atingiu a marca de 272,35 milhões de telefones celulares em operação; um acréscimo de 525,5 % nos últimos 10 anos.

O aumento do consumo desses dispositivos e, conseqüentemente, o crescimento de sua produção trazem consigo impactos ambientais e econômicos preocupantes. As baterias de íons de lítio apresentam uma vida útil de 1 a 3 anos (ZHU, HE, LI *et al.*, 2012); com isso, para os próximos anos, tem-se o aumento da sua participação no chamado lixo eletrônico ou e-lixo (*e-waste*).

Em 2012 a Iniciativa STEP (*SOLVING THE E-WASTE PROBLEM*) traçou o primeiro mapa global do lixo eletrônico. Esse estudo, publicado pela UNU (UNIVERSIDADE DAS NAÇÕES UNIDAS), concluiu que os Estados Unidos da América lançaram cerca de 9,4 milhões de tonelada de e-lixo em 2012, liderando o ranking mundial. O Brasil foi apontado como o país latino americano que mais gerou e-lixo (cerca de 1,4 milhões de toneladas).

As estatísticas indicam que, até 2017, a produção de componentes eletrônicos deve ter um aumento de 33%, atingindo a marca de 65,4 milhões de toneladas de e-lixo produzido e descartado em todo o planeta.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), no ano de 2010 foram recolhidas cerca de 8 milhões de pilhas e baterias no Brasil, porém apenas 0,1% desse total foram reciclados .

Diante desse contexto atual, é fundamental para a sociedade que pesquisas científicas e tecnológicas sejam desenvolvidas para implementação de um sistema de coleta, descarte e reciclagem de pilhas e baterias.

O Governo Federal apoia a iniciativa dessa linha de pesquisa, quando em 2010 sancionou e regulamentou a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que no capítulo III, artigo 8º, incisos VI e VII da Lei Federal nº 12.305/2010, cita dois de seus instrumentos de ação:

“VI - a cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos;

VII - a pesquisa científica e tecnológica”.

No caso de baterias de íons de lítio, além do que foi dito, é pertinente ressaltar dois aspectos importantíssimos que demonstram que a sua reciclagem faz-se necessário:

- O quantitativo gerado em função da utilização destas baterias que possuem além do lítio, metais como o cobalto, cobre e alumínio e ainda solventes que podem, em longo prazo, causar impactos significativos quando estes são descartados e dispostos no lixo doméstico.
- O fato de que as riquezas minerais são fontes esgotáveis, torna-se extremamente relevante para o desenvolvimento sustentável, a consciência ecológica de preservar minerais e energia dentro de uma cadeia produtiva.

A finalidade desse trabalho de pesquisa foi estudar e aplicar técnicas químicas e eletroquímicas para a recuperação de cobalto presente nas baterias de íons de lítio de telefones celulares exauridas e aplicação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtidos.

A essência desse projeto de pesquisa está fundamentada em um dos princípios da PNRS descrito no capítulo II, artigo 6º, inciso VIII da Lei federal nº 12.305/2010, pois trata do *“reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania”*.

## **1.2. Abordagem geral sobre os resíduos sólidos**

Produzidos em todas as atividades antrópicas, os resíduos sólidos, em termos tanto de composição como de volume, variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. De acordo com a norma da ABNT NBR 10.004/2004, os resíduos sólidos são definidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Para efeitos da Lei CONAMA nº 12.305/2010 entende-se por resíduos sólidos:

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”.

As principais preocupações sobre os resíduos sólidos estão voltadas para as repercussões que podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente, principalmente quando se fala dos resíduos perigosos que em sua maioria são gerados por atividades industriais e, se forem incorretamente gerenciados e destinados acarretam sérios riscos, muitas vezes irreversíveis, ao meio ambiente.

Os Estados Unidos só começaram a se preocupar com os resíduos sólidos no final da década de 80, quando os grandes lixões começavam a espalhar-se pelo país, trazendo a necessidade da Agência de Proteção Ambiental – EPA de criar legislação sobre os resíduos sólidos, a Federal Registro nº 40.

De acordo com o panorama dos resíduos sólidos no Brasil, traçado pela ABREPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), o volume de lixo cresce em proporção maior do que a população brasileira. Nos últimos 10 anos, a população do Brasil aumentou 9,65% e o volume de lixo cresceu 21% e, para agravar, em 2012, 24 milhões de toneladas de lixo foram descartadas inadequadamente. Diante disso, conclui-se que o país cresceu economicamente, mas não evoluiu ambientalmente.

A Europa possui um ponto de vista bastante interessante, uma vez que, a situação dos resíduos é diferenciada por uma forte preocupação em relação à recuperação e ao reaproveitamento energético para evitar perdas. Isto favorece enormemente a implantação e estudos sobre a reciclagem dos materiais e seu aproveitamento térmico. (LERÍPIO, 2004).

Já na China, a grande preocupação é com os resíduos orgânicos, principalmente gerados em função da grande densidade demográfica e extensão territorial. É interessante notar que neste país o povo considera como uma responsabilidade do cidadão, ou melhor, do gerador, a destinação correta, o que facilita a percepção cultural no aspecto de minimizar gerações e de aproveitamento destes resíduos, como exemplo na agricultura.

Assim, o resíduo não é mais um problema e sim uma solução para a produção agrícola. Este ponto de vista diferente é fruto dos valores culturais desta população, totalmente diferenciados dos ocidentais, que originaram outro paradigma para tratamento da questão. (LERÍPIO, 2004).

O tema relativo aos resíduos sólidos é atual e de grande interesse e relevância à sociedade, onde a gestão sustentável dos resíduos sólidos desponta como uma questão socioambiental estratégica a ser enfrentada.

O Brasil lança, com a PNRS, uma visão moderna na luta contra um dos maiores problemas do planeta: o lixo urbano. Essa determinação apresenta três aspectos relevantes: planejamento de gestão de resíduos sólidos; responsabilidade compartilhada, produção e consumo sustentável.

Além disso, institui o princípio de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, o que abrange fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos.

Essa lei, um marco histórico da gestão ambiental no Brasil, e espera-se servir de instrumento para orientar as ações estratégicas na área ambiental, alcançando resultados significativos para o desenvolvimento ambientalmente sustentável e socialmente justo.

### **1.3. Resíduos de pilhas e baterias**

O crescente aumento da produção e do consumo de equipamentos eletroeletrônicos nos últimos anos, como rádios, brinquedos eletrônicos, controles de aparelhos, MP3 e, principalmente, os telefones celulares, trazem consigo um grande incremento na produção de dispositivos eletrônicos, pilhas e baterias.

Conforme apresentado por JEONG, MINORU, YASUTOSHI *et al.*, 2008, a produção mundial das baterias de íons de lítio aumentou de 250 milhões para 700 milhões de unidades no intervalo entre 1998 e 2004.

Arelado a este desenvolvimento, surge um fator importantíssimo no que diz respeito à geração dos resíduos desses dispositivos, os chamados lixos eletrônicos ou e-lixo (*e-waste*) que são provenientes de equipamentos eletroeletrônicos, incluindo celulares, computadores, impressoras etc.

As baterias de íons de lítio exauridas, a princípio, não causariam impactos significativos de acordo com as legislações brasileiras, podendo assim serem descartadas juntamente com o lixo doméstico, entretanto, segundo, ESPINOSA, BERNADES e TERNÓRIO (2004), nas últimas décadas houve um aumento significativo na quantidade de baterias dispostas como resíduos domésticos, acarretando possibilidade de impactos ambientais.

A reciclagem de resíduos sólidos é bastante discutida principalmente no que tange a reciclagem de lixo comum. Porém, no que se refere à reciclagem ou destinação adequada do lixo tóxico, especificamente pilhas, baterias e lâmpadas fluorescentes entre outros, não há uma ênfase e interesse mútuo, tanto da parte dos governantes, quanto da parte dos fabricantes, pois isto certamente os trará complicações futuras. Por isso, muitas vezes esta situação, atrelada à falta de conhecimento ou de preparo da população, faz com que a destinação adequada desses resíduos seja ignorada.

É sabido que o resíduo tóxico, quando indiscriminadamente descartado em lixões, libera componentes químicos a curto e em longo prazo, que contaminam o solo, lençóis freáticos, e, direta ou indiretamente, o ser humano. Uma variante um pouco mais interessante seria o descarte destes resíduos em aterros sanitários. Porém, quando as pilhas e baterias são descartadas diretamente em aterros sanitários podem contaminar o chorume, proveniente da compostagem do lixo orgânico ou quando são incinerados podem liberar, na sua queima, resíduos tóxicos fixos (retidos na cinza) ou voláteis (liberados para atmosfera).

Uma alternativa bastante interessante no caso de pilhas e baterias é promover uma reciclagem responsável, o que significa recapturar, ou seja, recuperar materiais como manganês, zinco, cobalto, ferro, carbono entre outros presentes nestes dispositivos e reutilizá-los em processos produtivos. (WOLFF e CONCEIÇÃO, 2001).

Nos Estados Unidos, Japão, França, Alemanha e Suécia a reciclagem de baterias é uma prática bem sucedida. Segundo ESPINOSA, BERNARDES e TENÓRIO (2004), estima-se que o material coletado e reciclado situe-se entre 32% a 54 % do material vendido. No caso específico da reciclagem das baterias de íons de lítio, os países de destaque são os Estados Unidos e o Canadá.

Infelizmente, a realidade no Brasil no que diz respeito ao descarte de pilha e baterias não é tão satisfatória, pois segundo o Relatório sobre os indicadores de desenvolvimento sustentável (IBGE/2008) apenas 46,6% dos resíduos domésticos gerados no Brasil recebem destinação adequada e essa realidade é realmente preocupante. Complementarmente, MURILLO, RICHART e SAMPAIO (2007) realizaram uma pesquisa sobre o destino de pilhas, baterias e lâmpadas fluorescentes no campus da Universidade de Campinas com 100 pessoas, onde verificaram que dos 90% dos entrevistados que conhecem o conceito de lixo perigoso, apenas 51,1% descartam adequadamente as pilhas e baterias.

Recentemente, o MMA (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE) realizou uma pesquisa, assim intitulada: “O que o brasileiro pensa do meio ambiente e do desenvolvimento sustentável”. Entre os dias 5 e 30 de maio de 2012 foram feitas 2.201 entrevistas domiciliares junto ao público acima de 16 anos nas 5 regiões do Brasil. Apesar dos resultados da pesquisa ter indicado uma evolução significativa na consciência ambiental da sociedade, na fase de pós-consumo os brasileiros ainda



possuem hábitos prejudiciais, sobretudo no descarte incorreto de itens como pilhas, baterias e lixo eletrônico.

Um dado preocupante é que 41% dos entrevistados possuem o hábito de jogar pilhas e baterias no lixo comum, 20% pratica e 39% nunca praticaram. O que chama a atenção é que este resultado foi o pior observado quando comparado aos demais materiais descartados no lixo comum, tais como: vidros/cacos de vidros (36% pratica sempre), jogar remédio fora da validade (32% pratica sempre), jogar tintas e solventes (21% pratica sempre) e jogar o óleo usado na pia (16% pratica sempre).

O governo federal do Brasil começou a se preocupar com o problema de descarte das pilhas e baterias em 1999 quando o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 30 de junho de 1999, regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias na resolução de número 257. Essa legislação passou a vigorar em 27/07/2000 no território nacional. Assim, o Brasil tornou-se o primeiro país da América Latina a regular a disposição de pilhas e baterias.

Em 2008, o CONAMA com a lei nº 401/2008 revoga a lei nº 257/1999 e estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado das pilhas e baterias dos sistemas eletroquímicos níquel-cádmio e óxido de mercúrio.

Apesar da resolução CONAMA 401/2008 ter sido cuidadosa em seu artigo 22 onde salienta que “Não serão permitidas formas inadequadas de disposição ou destinação final de pilhas e baterias usadas, de quaisquer tipos ou características”, esta lei apresentou falhas, pois não traz explicitamente ações de descartes que devam ser adotadas com relação às pilhas e baterias, como exemplo, as dos sistemas eletroquímicos de íons de lítio e Ni-MH, que a princípio, segundo este decreto, poderiam ser descartadas no lixo doméstico.

Para se ter uma ideia, na Califórnia, um dos estados dos EUA que possuem legislações mais rigorosas sobre este assunto, regulamenta através da *Universal Waste Rule* que todas as baterias, de quaisquer tipos, são considerados resíduos perigosos quando são descartadas. Isso inclui todas as pilhas de qualquer tamanho (AAA, AA, C, D), pilha-botão e todas as baterias, tanto recarregável e de uso único. Ainda, a reciclagem é bastante defendida naquele estado dos EUA.

No Brasil, além da PNRS, outra lei pertinente é a Instrução Normativa IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) nº 8, de 30 de setembro de 2012, que institui, para fabricantes nacionais e importadores, os procedimentos relativos ao controle do recebimento e da destinação final de pilhas e baterias ou de produtos que as incorporem. Mas, para que a logística reversa seja eficientemente implantada campanhas educativas de mobilização são necessárias e essenciais, pois, em se tratando de pilhas e baterias a política de conscientização ainda é incipiente.

A população em geral e alguns órgãos públicos ainda desconhecem o perigo que esses produtos podem causar ao meio ambiente, como também o que fazer com este material depois de usado. É fundamental que o consumidor entenda que o seu papel na responsabilidade compartilhada pelos resíduos urbanos inclui o exercício de seus direitos como cidadão.

Destinar adequadamente os resíduos de pilhas e baterias implica em minimizar os riscos ao meio ambiente e adotar procedimentos e técnicas de coleta, recebimento, reutilização e, principalmente, reciclagem. Este último é fundamental, já que os sistemas eletroquímicos das pilhas e baterias contêm metais de alto valor agregado, tais como Co, Li, Ni, Cu etc, o que resulta em economia e geração de emprego e renda, além da redução significativa do consumo de matéria prima.

#### **1.4. Baterias de íons de lítio**

As primeiras baterias de íons de lítio foram montadas por YOSHINO, SANECHIKA, e NAKAJIMA (1985), e foram produzidas e comercializadas pela empresa japonesa *Sony Corporation*, em 1991, em um telefone celular e uma filmadora.

O surgimento dessa nova tecnologia de baterias se deu a partir do estudo de MURPHY, DI SALVO, CARIDE *et al.* (1978), que associaram um ânodo de intercalação e um cátodo hospedeiro, com um eletrólito apropriado, para a fabricação de um novo dispositivo eletroquímico.

Os materiais de eletrodos dessas baterias devem ser formados por compostos de estrutura aberta, denominados compostos de intercalação, que permitem a entrada e saída de íons lítio.

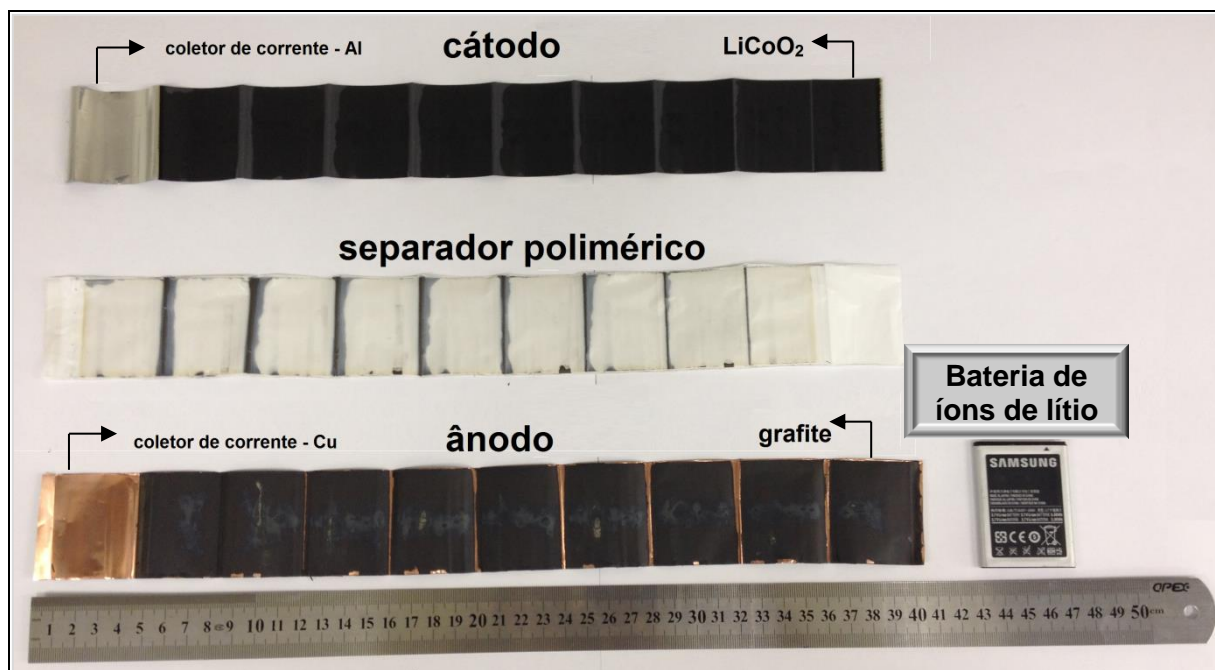
Atualmente, as baterias de íons de lítio representam um dos principais modelos de acumuladores de energia empregados em pequenos dispositivos eletrônicos (BROUSSELY e ARCHDALE, 2004; HOWARD e SPOTNITZ, 2007). Por decorrência das suas principais características físico-químicas, como alta densidade energética, longos ciclos de vida, baixíssima taxa de autodescarga, não é preciso descarregá-las totalmente antes da recarga (efeito memória); também apresentam impactos ambientais reduzidos em relação a outras baterias. Além disso, o fato desse tipo de bateria empregar materiais de baixa densidade permite que sejam projetadas para terem massa e tamanho reduzidos (FREITAS e GARCIA, 2007).

De acordo com BRUCE, SCROSATI e TARASCON (2008) esses dispositivos são capazes de armazenar de 2 a 3 vezes a energia por unidade de massa e volume em relação à baterias recarregáveis convencionais e tem atraído atenção para, futuramente, serem empregadas em veículos elétricos híbridos, permitindo uma redução das emissões de CO<sub>2</sub> decorrentes dos meios de transportes.

No entanto, essas baterias apresentam algumas desvantagens, como:

- i) Sensibilidade a altas temperaturas promovendo sua decomposição;
- ii) Quando descarregadas completamente não podem mais ser utilizadas;
- iii) Podem ocorrer falhas e remotamente incendiarem-se. Para evitar isso elas possuem um circuito de monitoramento que avalia a temperatura, bloqueando o seu funcionamento quando se aquece demais durante o uso ou recarga.

As baterias e pilhas de íons de lítio apresentam-se principalmente nos formatos cilíndrico, concha prismática, prismático de alumínio com cantos arredondados e prismáticos de concha de aço. A Figura 1 mostra os principais componentes das baterias de íons de lítio.



**Figura 1:** Principais componentes das baterias de íons de lítio.

#### 1.4.1. Funcionamento das baterias de íons de lítio

Nas baterias de íons de lítio empregam-se, ao invés de lítio metálico, íons lítio ( $\text{Li}^+$ ) presentes no eletrólito na forma de sais dissolvidos em solventes não aquosos. Para a confecção dos eletrodos, normalmente, são empregados o óxido de cobalto litiado,  $\text{LiCoO}_2$ , compondo o material ativo do cátodo e o grafite sendo o material do ânodo (BOCCHI, FERRACIN e BIAGGIO, 2000; BUSNARDO, PAULINO e AFONSO, 2007).

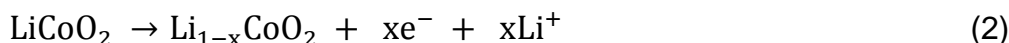
O funcionamento das baterias de íons de lítio é fundamentado pelo processo de intercalação iônica; no caso, os íons  $\text{Li}^+$  difundem-se na rede cristalina dos eletrodos, intercalando-se e desintercalando-se, mutuamente. Por isso, a distância entre os dois pólos deve ser pequena, cerca de  $50\ \mu\text{m}$ . Essa ação ficou conhecida como cadeira de balanço (*rocking chair*) (NOEL e SURYANARAYANAN, 2002).

As baterias de íons de lítio são fabricadas e comercializadas descarregadas e, para iniciar o seu funcionamento é preciso promover o seu primeiro processo de carga, ocorrendo com isso, a desintercalação dos íons  $\text{Li}^+$  do cátodo para o eletrólito e a migração dos íons  $\text{Li}^+$  do eletrólito para o interior das lamelas do ânodo, conforme as equações 1 e 2 (WHITTINGHAM, 2004; GOODENOUGH E PARK, 2013).

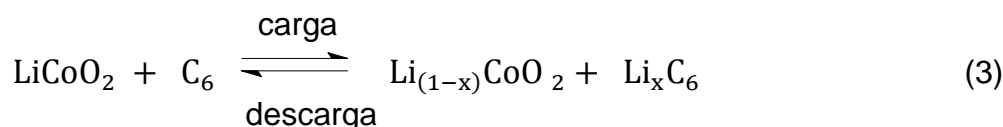
- Processo de carga (ânodo):



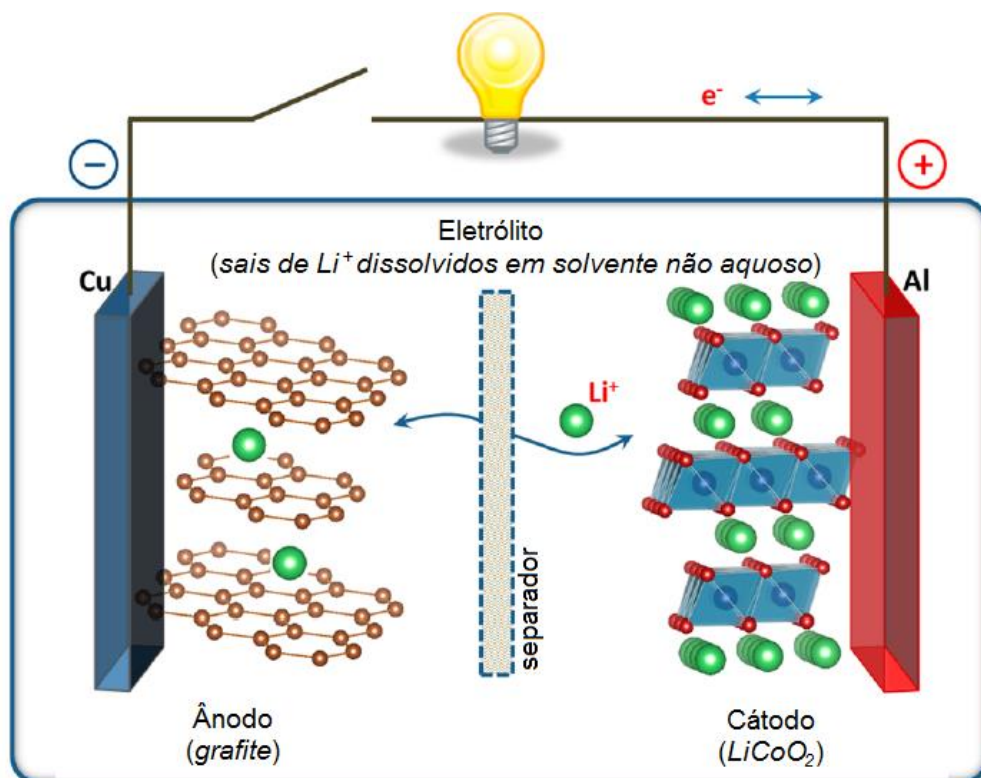
- Processo de carga (cátodo):



Após essa etapa de carregamento, a bateria está pronta para o funcionamento. A etapa de descarga é um processo eletroquímico espontâneo, onde os elétrons migram do ânodo para o cátodo, através de um circuito externo, e, concomitantemente, na mesma direção, os íons  $\text{Li}^{+}$  se desintercalam da estrutura do grafite para o eletrólito e os íons  $\text{Li}^{+}$  migram para a estrutura hospedeira do cátodo. O processo global mencionado está representado na equação 3.



Esse é um mecanismo de armazenamento de carga reversível, sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,7 V, a temperatura ambiente. A Figura 2 representa um esquema para o funcionamento das baterias de íons de lítio.



**Figura 2:** Representação esquemática de uma bateria de íons de lítio.  
GOODENOUGH e PARK (2013)

Em síntese, o mecanismo de intercalação/desintercalação que ocorre nesses dispositivos segue as seguintes etapas (TORRESI, VARELA, HUGUENIN *et al.*, 2002):

- I. Difusão e/ou migração dos íons solvatados no eletrólito;
- II. Dessolvatação e injeção dos íons  $\text{Li}^+$  nas vacâncias estruturais;
- III. Difusão dos íons  $\text{Li}^+$  dentro da rede hospedeira.

Verifica-se que a velocidade do processo está diretamente associada à intercalação e desintercalação dos íons  $\text{Li}^+$  na matriz hospedeira.

#### 1.4.2. Cátodo das baterias de íons de lítio

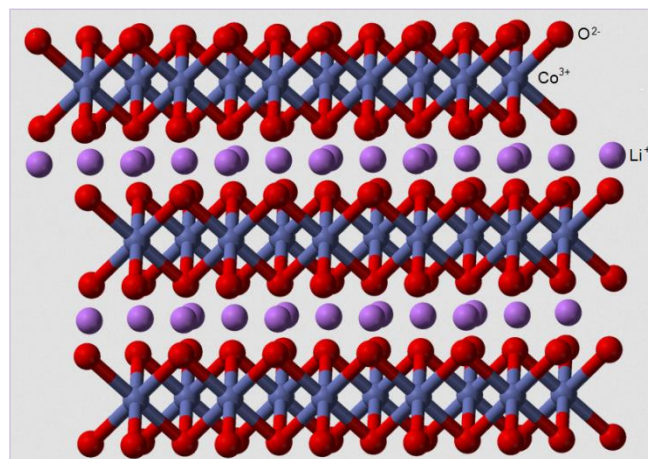
O custo e o desempenho das baterias íons de lítio são fortemente dependentes do material que compõe o seu cátodo (eletrodo positivo). Esses

normalmente são óxidos de metais de transição litiados, os quais podem apresentar estruturas lamelares,  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$ , em espinélio,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou em espinélios invertidos,  $\text{LiNiVO}_4$  e  $\text{LiCoVO}_4$  (DELMAS, MÉNÉTRIER, CROGUENNEC *et al.*, 1999; AMARAL, 2005).

Segundo BROUSSELY, BIENSAN e SIMON (1999), TORRESI, VARELA, HUGUENIN, *et al.* (2002) e WHITTINGHAM (2004) as principais características que um material deve apresentar para que seja candidato à cátodo dessas baterias são:

- Conter íons que sofrem, prontamente, redução/oxidação, como metais de transição;
- Possuir estrutura cristalina aberta (compostos de intercalação), capaz de intercalar os íons  $\text{Li}^+$ ;
- Permitir a rápida e reversível inserção de íons  $\text{Li}^+$ ;
- Possui alta voltagem, em torno de 4 V, limitada pela estabilidade do eletrólito;
- Ser um bom condutor eletrônico;
- Não alterar a estrutura e/ou degradar-se durante os processos de carga/descarga;
- Baixa taxa de autodescarga
- Apresentar baixo custo;
- Ser ambientalmente seguro.

Por agregar muitos desses atributos, o  $\text{LiCoO}_2$  é o material mais frequentemente usado pelos fabricantes de baterias de íons lítio (BOCCHI, FERRACIN e BIAGGIO, 2000; DOH, JIN, LIM *et al.*, 2002; MOSHTEV e JOHNSON, 2000; NOEL e SURYANARAYANAN, 2002; VARELA, HUGUENIN, MALTA *et al.*, 2002), a Figura 3 exibi uma modelo estrutural, do tipo *ball-and-stick*, para o  $\text{LiCoO}_2$ .



**Figura 3:** Modelo, tipo *ball-and-stick*, de parte da estrutura cristalina do  $\text{LiCoO}_2$ . SHAO-HORN, CROGUENNEC, DELMAS *et al.* (2003).

A síntese do  $\text{LiCoO}_2$  requer um controle específico para que se possa alcançar uma boa cristalinidade e tamanho de partículas adequado para a sua utilização, já que é obtido em altas temperaturas, pela reação entre o carbonato de lítio e o óxido de cobalto (DOH, JIN, LIM *et al.*, 2002).

Para a confecção do cátodo da bateria de íons de lítio, o material ativo ( $\text{LiCoO}_2$ ) é misturado ao fluoreto de polivinilideno com solvente apropriado, formando uma pasta que é mecanicamente depositada sobre Al com, aproximadamente, 21 cm de comprimento e 20  $\mu\text{m}$  de espessura, a qual, além de dar sustentação ao material ativo, atua como o coletor de corrente (GARCIA, 2008; CELANTE, 2009).

Outros materiais para cátodo estão sendo estudados, mas tem se avançado pouco ao longo das últimas décadas. O desempenho do  $\text{LiNiO}_2$  foi estudado por BROUSSELY, PERTON, BIENSAN *et al.* (1995) e apesar, do custo de produção ser consideravelmente menor que o  $\text{LiCoO}_2$ , apresenta uma baixa estabilidade eletroquímica devido as mudanças estruturais sofridas pelo óxido de níquel, o que diminui o desempenho da bateria.

Um composto também pesquisado para compor os cátodos das baterias de íons de lítio foi o  $\text{LiV}_2\text{O}_3$ , já que apresenta uma alta porosidade, a qual facilita a intercalação dos íons  $\text{Li}^+$ . Entretanto, as dificuldades encontradas para a sua síntese, sua baixa estabilidade estrutural e o seu alto custo quando comparado ao  $\text{LiCoO}_2$ , inviabilizam o seu uso (CHALONER-GILL, SHACKLE e ANDERSEN, 2000).

Segundo XU, LEE, JEONG *et al.* (2013), com a grande demanda desses dispositivos é fundamental promover a investigação de novos materiais de cátodo

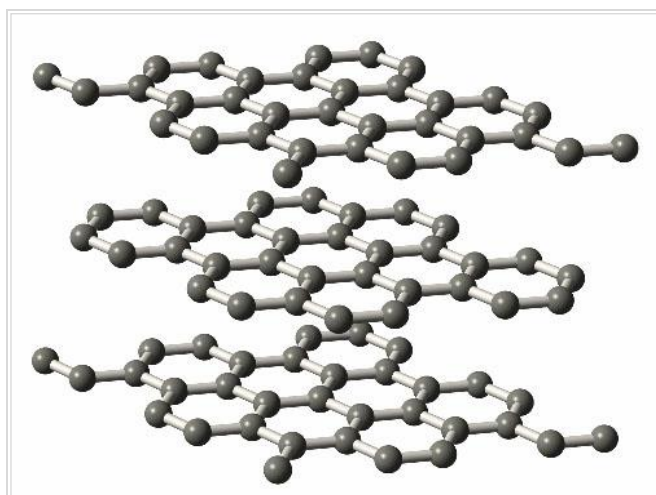


com propriedades superiores ao atual estado-da-arte, como os materiais nanoestruturados que podem proporcionar novas oportunidades para melhorar significativamente o desempenho das baterias de íons de lítio.

### 1.4.3. Ânodo das baterias de íons de lítio

Materiais carbonosos são os materiais mais utilizados para a fabricação de ânodos de baterias de íons de lítio. O grafite é amplamente usado, pois possui facilidade de fabricação e uso, baixo custo, apresenta estrutura lamelar e porosa, a qual possibilita a intercalação reversível dos íons lítio entre suas camadas sem sofrer grande alteração estrutural, além de alto ciclo de vida (BOCCHI, FERRACIN e BIAGGIO, 2000; TRIFONOVA, WINTER e BESENHARD, 2007).

A maneira mais comum de se confeccionar o ânodo é através da mistura do grafite com o aglutinante fluoreto de polivinilideno em solvente apropriado, formando uma pasta que é depositada mecanicamente sobre um substrato de cobre, coletor de corrente, com 14  $\mu\text{m}$  de espessura e 21 cm de comprimento, aproximadamente (GARCIA, 2008; CELANTE, 2009). A figura 4 exibe um modelo para a estrutura cristalina do grafite.



**Figura 4:** Modelo para a estrutura cristalina do grafite.  
ELSAESSER, BREUSING e ROPERS (2009).

Entretanto, durante o funcionamento das baterias ocorre uma desintegração da matriz de grafite no ânodo, devido à co-intercalação do eletrólito, que é responsável pela diminuição da eficiência da bateria, já que diminui os sítios ativos para a intercalação dos íons  $\text{Li}^+$ , (WAGNER, ALBERING e MOELLER, 2005). Por isso, pesquisas estão sendo realizadas com intuito de substituir o grafite, por outros materiais mais eficientes, como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  (KANG, KIM, LEE *et al.* 2004; PAN, WANG, XU *et al.*, 2014) e  $\text{CoO}$  (DO e WENG, 2006).

#### 1.4.4. Eletrólito

A estabilidade química do eletrólito frente aos eletrodos é um fator fundamental para o armazenamento da célula eletroquímica, pois a ocorrência de reações paralelas podem provocar mudança na solubilidade do eletrodo e consequente instabilidade estrutural.

Como as baterias de íons de lítio atingem um alto potencial, 3,70 V, o eletrólito utilizado não pode estar dissolvido em solução aquosa. Nessa faixa de potencial a água se decompõe em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , o que implica na utilização de solventes não aquosos (GARCIA, 2008). Além disso, os eletrólitos orgânicos apresentam uma janela de potencial mais larga, a qual aumenta a densidade de carga armazenada (GOODENOUGH e PARK, 2013).

Os eletrólitos frequentemente usados são formados por uma mistura de sais de lítio que devem possuir uma elevada condutividade iônica, como  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , e carbonatos orgânicos. Os solventes mais utilizados são os carbonatos de etileno, de propileno e de dimetileno, (ARAI, TANAKA e OHTA, 2001; KANAMURA, HOSHIKAWA e UMEGAKI, 2002).

Segundo ZHANG, JOW, AMINE *et al.*, 2002, esses solventes apresentam vantagens, pois possuem baixa viscosidade e baixo ponto de congelamento, sendo que a combinação que apresenta maior estabilidade química, em regiões de elevados potenciais, é a de carbonato de etileno/carbonato de dimetileno, na proporção (v/v) de 2:1 (AMARAL, 2005).

Também estão sendo desenvolvidos eletrólitos poliméricos, os quais permitem a redução da massa da bateria e diminui consideravelmente a possibilidade de

curto-circuito interno, além de reduzir o efeito de passivação dos íons  $\text{Li}^+$  e, consequentemente, prolongam a vida útil da bateria (AMARAL, 2005).

Por serem tóxicos e poluentes, recuperar os eletrólitos desses dispositivos após o seu esgotamento é de grande importância. Recentemente, PERES e BERTUOL (2012), desenvolveram uma técnica para a recuperação de solventes orgânicos do eletrólito de baterias íons de lítio através da adsorção em carvão ativado.

#### **1.4.5. Separador**

O separador é um componente que apresenta importante função na bateria, pois, além de evitar o contato físico entre o cátodo e o ânodo, ele deve permitir o transporte iônico através da absorção do eletrólito. Devem ser confeccionados com materiais que apresentam grande estabilidade química e eletroquímica frente aos outros componentes da bateria, como eletrodos e eletrólitos. Também devem possuir uma resistência mecânica para suportar as altas tensões a que esta bateria é submetida (ZHANG, 2007).

Estruturalmente, o separador deve ser poroso o suficiente para permitir o fluxo iônico e fino o suficiente para diminuir a sua resistência elétrica e ocupar um menor espaço possível, mas sem que sofra deformação no processo de expansão e contração da bateria (IHM, NOH e KIM, 2002).

De acordo com ZHANG (2007), em se tratando de segurança, o separador tem papel importantíssimo, pois com aquecimento pode provocar o desligamento da bateria. Para isso basta que sejam dispostos em múltiplas camadas, sendo que uma camada funde com o aquecimento, fechando os poros inferiores e impedindo o fluxo iônico e a outra camada fornece resistência mantendo os eletrodos devidamente isolados.

Normalmente, para a fabricação desses componentes são empregadas estruturas multicamadas de polietileno e polipropileno, formando uma membrana polimérica microporosa do tipo polietileno - polipropileno (CELANTE, 2009).

Diante disso, a seleção adequada do separador é fundamental para o desempenho da bateria, o que inclui densidade de energia, densidade de potência, ciclo de vida e segurança.

## 1.5. Processos de reciclagem de baterias

Segundo o CONAMA, entende-se por reciclagem todo processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do SISNAMA (Sistema Nacional do Meio Ambiente) e, se couber, do SNVS (Sistema Nacional de Vigilância Sanitária) e do SUASA (Sistema Único de Atenção à Sanidade Agropecuária).

Devido ao grande consumo, a produção mundial de baterias íons de lítio atingiram 2,05 bilhões de unidades em 2005 e ultrapassou a 4,6 bilhões em 2009, e as estatísticas indicam que esses números tentem a crescer a cada ano (LI, SHI, WANG *et al.*, 2009).

Com esse aumento da demanda e o tempo de vida desses dispositivos sendo de 1 a 3 anos, preocupações ambientais e econômicas vieram à tona, como o descarte desses dispositivos quando exauridos e a escassez de matéria prima para suas fabricações.

Diante isso, o avanço da tecnologia para a busca de materiais mais econômicos, eficientes e ambientalmente compatíveis e o desenvolvimento de técnicas de reciclagem desses dispositivos é de extrema relevância para a sociedade.

A recuperação do cobalto na forma de  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a partir do cátodo de baterias íons de lítio é uma proposta bastante interessante, já que segundo FREITAS, GARCIA e CELANTE (2009), o resíduo gerado por essa bateria contém de 5,0 a 15,0 % de cobalto.

Segundo CASTILLO, ANSART, LABERTY-ROBERT *et al.* (2002), no processo de reciclagem de pilhas e baterias, dois fatores importantes devem ser considerados: a disposição de substâncias perigosas e a prevenção de explosão da bateria.

O processo de reciclagem de baterias íons de lítio ainda está sendo desenvolvido e não há uma técnica estabelecida para esse fim; atualmente, o interesse maior é a recuperação do cobalto e o desenvolvimento de materiais de eletrodos mais baratos para o sistema íons de lítio (ESPINOSA e TENÓRIO, 2005).

Segundo a LME (London Metal Exchange) em março de 2014, a cotação do cobalto foi de US\$ 30,2/kg, por isso, promover a reciclagem desses dispositivos quando exauridos pode representar uma estratégia econômica.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (Abinee) apenas 1% do total de pilhas e baterias comercializadas no Brasil é recolhido. Muitas empresas de baterias de celulares para atender a logística reversa, recolhem o material e enviam para fora do país, tornando o processo dispendioso e lento.

Promover a reciclagem das baterias, além de ser ambientalmente imprescindível, pode ser realizada de maneira economicamente viável (PROVAZI, CAMPOS, ESPINOSA *et al.* 2011). Atualmente, a rota de reciclagem mais difundida industrialmente é a pirometalúrgica, entretanto, existem outras duas rotas de processamentos importantes, a mecânica e o hidrometalúrgica.

A seguir serão abordados os principais processos para reciclagem de pilhas e baterias exauridas.

### **1.5.1. Rota mineral**

Essa rota, também conhecida como rota mecânica, é aquela em que os componentes das baterias são separados de acordo com suas propriedades físicas, tais como: tamanho de partículas, densidade, condutividade, comportamento magnético, solubilidade, dentre outras.

Como são utilizados apenas mecanismos físicos, essa etapa é considerada um pré-tratamento a ser aplicado quando os materiais chegam à indústria de reciclagem. Com ele os recicláveis são separados, a concentração da fração metálica aumentada e ocorre uma redução nos processos de purificação do material lixiviado. Com isso, é possível abaixar o custo e aumentar a eficiência dos processos posteriores (BERNARDES, TENÓRIO e ESPINOSA, 2003).

Com essa rota, utilizando moinhos de martelos, separadores granulométrico e magnético, BERTUOL, BERNARDES, BRITO *et al.* (2010), concluíram que, com exceção dos solventes orgânicos, é possível separar os componentes das baterias íons de lítio. A eficiência é melhor para os coletores de corrente, feitos de Al e Cu. Para a recuperação de lítio e cobalto em forma de  $\text{LiCoO}_2$ , é necessária a inclusão

de novas etapas de separação para que se aumente consideravelmente a eficácia do procedimento.

Levando em conta o impacto ambiental, uma reciclagem efetuada de maneira mecânica é de interesse ambiental e econômico.

### **1.5.2. Rota pirometalúrgica**

Nessa rota após a separação e desmantelamento as pilhas e baterias são encaminhadas para fornos onde são extraídos os solventes que, em seguida, são enviados para o destilador.

A rota pirometalúrgica é amplamente difundida em diversos países, como França, Suécia, Estados Unidos e Alemanha.

A pirometalurgia apresenta algumas vantagens e desvantagens. Apesar de não gerar efluentes que necessitam de posterior tratamento, como no caso da hidrometalurgia, libera gases provenientes da queima de solventes orgânicos, plásticos e papel, sendo necessária a instalação de purificadores de fumaça. O alto valor energético empregado nos processos representa a sua maior desvantagem (ESPINOSA, BERNARDES e TENÓRIO, 2004).

### **1.5.3. Rota hidrometalúrgica**

Na reciclagem através da hidrometalurgia os metais são solubilizados em ácidos (XU, THOMAS, FRANCIS *et al.*, 2008) e são recuperados através de precipitação química (CONTESTABILE, PANERO e SCROSATI, 1999), utilização de reagente sequestrante, eletrólise (FREITAS e GARCIA, 2007 ) ou por uma extração com solvente orgânico, a qual é capaz de separar determinado metal da solução.

Apesar do baixo custo, a rota hidrometalúrgica apresenta um grande problema relacionado a quantidades de efluentes que são produzidos durante o processo, sendo necessário um tratamento deste ou um descarte apropriado.

Quando recuperados por processos eletroquímicos o produto obtido possui um alto teor de pureza, além de não gerarem intermediários danosos ao meio

ambiente. A desvantagem é o grande consumo de eletricidade (SUN, YANG, MCBREEN *et al.*, 2001).

No Brasil a reciclagem e o reaproveitamento de pilhas e baterias são mínimos, há apenas uma empresa licenciada e autorizada para esse fim, a Suzaquim Indústrias Químicas Ltda, a qual aplica processos mecânicos e hidrometalúrgicos para, a partir desses dispositivos exauridos, obter sais e óxidos metálicos que são utilizados nas indústrias de colorifício cerâmicos, vidros, tintas, refratários e indústria química em geral. Segundo a empresa, a reciclagem de pilhas e baterias acontece apenas uma vez ao mês, pois o volume de material recebido é cinco vezes menor do que a capacidade de reprocessamento da empresa, que é de 150 toneladas.

#### 1.5.4. Processos de reciclagem e principais metais recuperados

A Tabela 1 menciona alguns processos de reciclagem e materiais recuperados (ESPINOSA e TENÓRIO, 2000; TAKAHASHI, 2008, CELANTE, 2009), sendo que em todos os casos inicialmente se aplica um tratamento mecânico de separação.

**Tabela 1:** Processos de reciclagem e materiais recuperados

Processo	País	Tratamento	Recuperação
BATREC	Suíça	pirometalúrgico	Fe-Mn, Zn e Hg e Li
RECYTEC	Suíça	pirometalurgia, hidrometalurgia	Hg, Ni, Cd
SUMITOMO	Japão	pirometalúrgico	Li, Co, Fe, Cu e Al
TOXCO	EUA	pirometalúrgico	Li e Co
SNAM – SAVAM	França	pirometalúrgico	Cd, Fe-Ni
SAB – Ni-Fe	Suécia	pirometalúrgico	Cd, Fe-Ni
INMETCO	EUA	pirometalúrgico	Ni, Cd, Zn, Li, Mn e Fe
WAEZ	Alemanha	pirometalúrgico	Fe, Zn, Pb e Cd
ACCUREC	Alemanha	pirometalúrgico	Fe, Ni, Cd, Mn, Co, Zn e terras raras
TNO	Holanda	hidrometalúrgica	Ni, Cd, Zn, Fe e Hg
BATENUS	Suíça	hidrometalúrgica	Fe-Mn, Zn, Hg, Cu, Ni e Cd
ZINCEX	Espanha	hidrometalúrgico	Zn e Mn
RECUPYL	França	hidrometalúrgico	Li, Co, Al e Cu
Suzaquim	Brasil	hidrometalúrgico	Sais e óxidos metálicos (Ni, Co, Zn, Cr, Cd, Al, Cu)

**Fonte:** ESPINOSA e TENÓRIO, 2000; TAKAHASHI, 2008, CELANTE, 2009 e Suzaquim, 2014.

Observa-se que grande parte dos métodos de reciclagem de baterias baseia-se nos processos pirometalúrgicos. A escolha do processo de reciclagem e recuperação vai depender do tipo de pilhas e baterias e da posterior utilização dos materiais obtidos, já que suas purezas e suas composições estão diretamente associadas às técnicas aplicadas.

A associação de processos hidrometalúrgicos e eletroquímicos estão sendo estudados como alternativas para a reciclagem das baterias de íons de lítio, sobretudo, na recuperação de cobalto, por ser um método ambientalmente aceito, sem a formação de intermediários nem de subprodutos tóxicos quando comparados aos processos pirometalúrgicos.

## **1.6. Compostos do cobalto obtidos a partir de baterias íons de lítio exauridas**

### **1.6.1. Cobalto**

O cobalto é um metal de transição com número atômico 27, configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ , tem aspecto branco azulado brilhante, e, independente da sua estrutura cristalina, possui densidade de  $8,8 \text{ g cm}^{-3}$ . Pode ser encontrado sob uma estrutura hexagonal plana, como aparece nas baterias de íons de lítio, ou sob uma estrutura cúbica de face centrada. É um metal ferromagnético sob a forma pura, mas também apresenta boas propriedades magnéticas quando se encontra na forma de policristais (HABASHI, 1997).

Os estados de oxidação (+II) e (+III) são os mais estáveis para esse elemento que é pouco abundante na crosta terrestre. Os minérios que contém cobalto e são economicamente importantes são a cobaltita,  $\text{CoAsS}$ , a esmaltita,  $\text{CoAs}_2$  e a linneíta,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Por estar associado a minérios de Ni, Cu e, às vezes, de Pb, o cobalto é obtido como subproduto da extração desses metais (LEE, 1999).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) o Brasil domina a cadeia produtiva do cobalto desde a extração (realizada em três jazidas localizadas nos municípios de Niquelândia e Americano do Brasil-GO e Fortaleza de Minas-MG) até a produção do cobalto metálico e do mate de níquel (sulfetos de níquel) que contém cobalto. O Brasil não produz óxidos e hidróxidos de cobalto,



necessitando importá-los.

As reservas e a produção mundial de minério de cobalto estão listadas na Tabela 2. Em 2012, o Brasil contribuiu com apenas 2,6 % da produção mundial. Outro dado importante é que apesar da República Democrática do Congo, com 54,5 %, ser o grande produtor de minério de cobalto, a China é considerada o maior refinador mundial.

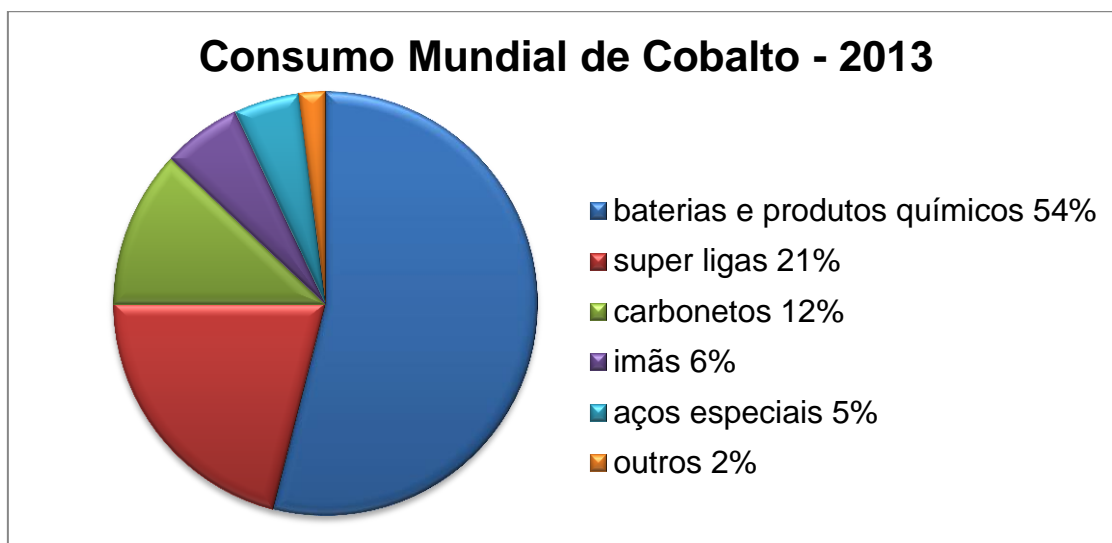
**Tabela 2:** Reservas e a produção mundial de minério de cobalto

Países	Reservas (t) - 2010	Produção (t) - 2012	%
<b>República Democrática do Congo</b>	3.400.000	60.000	54,5
<b>China</b>	80.000	7.000	6,4
<b>Canadá</b>	130.000	6.700	6,1
<b>Rússia</b>	250.000	6.200	5,6
<b>Austrália</b>	1.400.000	4.500	4,1
<b>Cuba</b>	500.000	3.700	3,4
<b>Nova Zelândia</b>	370.000	3.500	3,2
<b>Zâmbia</b>	270.000	3.000	2,7
<b>Brasil</b>	85.000	2.900	2,6
<b>Marrocos</b>	20.000	1.800	1,6
<b>Outros países</b>	993.000	10.700	9,7
<b>Total</b>	7.500.000	110.000	100,0

**Fonte:** DNPM; USGS Mineral Commodities Summaries 2013.

O cobalto metálico forma com o aço ligas resistentes a altas temperaturas, que são usadas na confecção de turbinas a jato e na fabricação de ferramentas de corte. Os compostos do cobalto são empregados na fabricação de pigmentos para a indústria de cerâmicas, vidros e tintas (LEE, 1999).

A SFP Metals (UK) Limited (Global Independent Cobalt Specialists) estimou, em 2013, o consumo mundial de cobalto, e esses dados estão graficamente representados na Figura 5.



**Fonte:** SFP Metals (UK) Limited (Global Independent Cobalt Specialists)

**Figura 5:** Consumo mundial de cobalto em 2013.

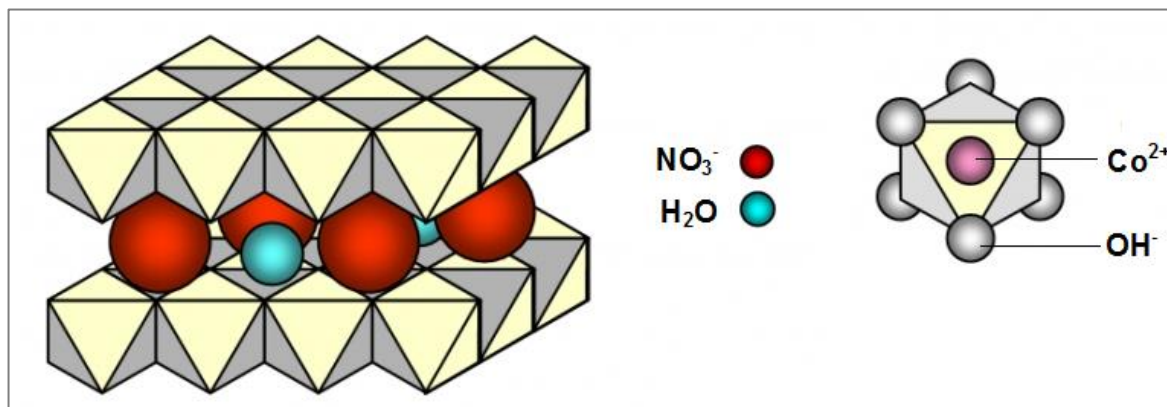
Nota-se que atualmente a grande demanda do consumo do cobalto está na fabricação de componentes químicos e eletroquímicos, sobretudo, na fabricação de baterias íons de lítio.

Esses dados servem de alerta para toda a sociedade quanto à necessidade de incentivar o desenvolvimento de novas tecnologias para o reaproveitamento e a busca de novos materiais acumuladores de energia.

### 1.6.2. Hidróxido de Cobalto II

O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pode se apresentar como dois polimorfos:  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  ou  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ . A fase  $\beta$  é isoestrutural com compostos tipo brucita, hidróxido lamelar e consiste em um empacotamento hexagonal de íons  $\text{OH}^-$  com  $\text{Co}^{2+}$  ocupando linhas alternadas dos sítios octaédricos. A fase  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  é isoestrutural com compostos tipo hidrotalcita, hidróxido duplo lamelar e consiste no empacotamento de camadas de  $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}$  intercaladas com vários ânions (por exemplo, nitrato, carbonato etc.) no espaço interlamelar para restaurar a neutralidade de carga (MOCKENHAUPT, LUTZ E ZEISKE, 1998). Essas estruturas são empilhadas de tal maneira a formar uma estrutura tridimensional estabilizada por ligações de hidrogênio intercamadas. A

Figura 6 é uma representação similar às estruturas propostas por KOVAR, POPISIL, KAFUNKOVA *et al.* (2010).



**Figura 6:** Estrutura lamelar do  $\text{Co(OH)}_2$ .

Dependendo dos ânions intercalados, a fase  $\alpha$ , apesar de metaestável, tem um espaçamento interlamelar maior ( $>7,0 \text{ \AA}$ ) do que a fase  $\beta$  tipo brucita ( $4,6 \text{ \AA}$ ) que pode resultar uma maior atividade eletroquímica (BENSON, P., BRIGGS e WYNNE-JONES, 1964). Essas estruturas favorecem a rápida transferência de íons e a penetração do eletrólito, o que resulta em sua elevada utilização como material de eletrodo. Com isso o  $\text{Co(OH)}_2$  vem sendo estudado para aplicações como material de eletrodo.

O  $\text{Co(OH)}_2$  tem recebido crescente atenção por parte de pesquisadores, por apresentar características compatíveis para futuras aplicações em supercapacitores, eletrodos de baterias, dispositivos eletrocromáticos, aditivo em eletrodos de  $\text{Ni(OH)}_2$  para aumentar a condutividade dos mesmos (GUPTA, KUSAHARA, TOYAMA *et al.*, 2007; CHANG, WU, SUN *et al.*, 2010; HAN, FENG, HU *et al.*, 2010; LICHUSINA, CHODOSOVSKAJA, LEINARTAS *et al.*, 2010; ZHANG, KONG, CAI *et al.*, 2010; KONG, LIU, LANG *et al.*, 2011; ZHAO, JIANG, MA *et al.*, 2011 e CHEN, HSU, HU *et al.*, 2014) e em catálises (WANG, ZHANG e LIU, 2010).

Várias rotas foram propostas para a síntese do  $\text{Co(OH)}_2$ , como métodos de precipitação química (LIU, MA, OSADA *et al.*, 2005; KONG, LANGA, LIU *et al.*, 2009), hidrotérmico (HOU, KONDOH, SHIMOJO *et al.*, 2005, JIANG, LIU, DING *et al.*, 2011, WANG, LIN, YIN *et al.*, 2011), solvotérmico (QIAO, ZHANG, QIU *et al.*, 2009, WANG, ZHOU, YANG *et al.*, 2010) e reação em estado sólido (GONG e LIU, 2011).

Em pesquisa recente, BARMÍ, AGHAZADEH, ARHAMI *et al.* (2012), produziram a partir de solução de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , nanofolhas porosas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  com excelente comportamento supercapacitivo.

Técnicas eletroquímicas têm atraído grande interesse para a síntese de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , pois apresentam flexibilidade no controle estrutural e morfológico dos filmes (ZHAO, BAO, ZHOU *et al.*, 2007; GUPTA, GUPTA, MIURA, 2008; YAO, ZHAO, MA, *et al.*, 2010), esses parâmetros são importantíssimos, já que a estrutura e as propriedades morfológicas afetam fortemente o comportamento eletroquímico do material ativo (ZHOU, XU, ZHAO *et al.*, 2009; . JIANG, LIU, DING *et al.*, 2011 e BARMÍ, AGHAZADEH, ARHAMI *et al.*, 2012).

Soluções de nitrato de cobalto II são bastante utilizadas para a obtenção de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  via eletrodeposição, variando parâmetros como, densidades de carga e corrente, concentração do eletrólito, tipo de substrato, pH do meio e aplicando diferentes técnicas de eletrodeposição. Muitos grupos de pesquisas estão se empenhando para atingir uma maior eficácia eletroquímica desse material.

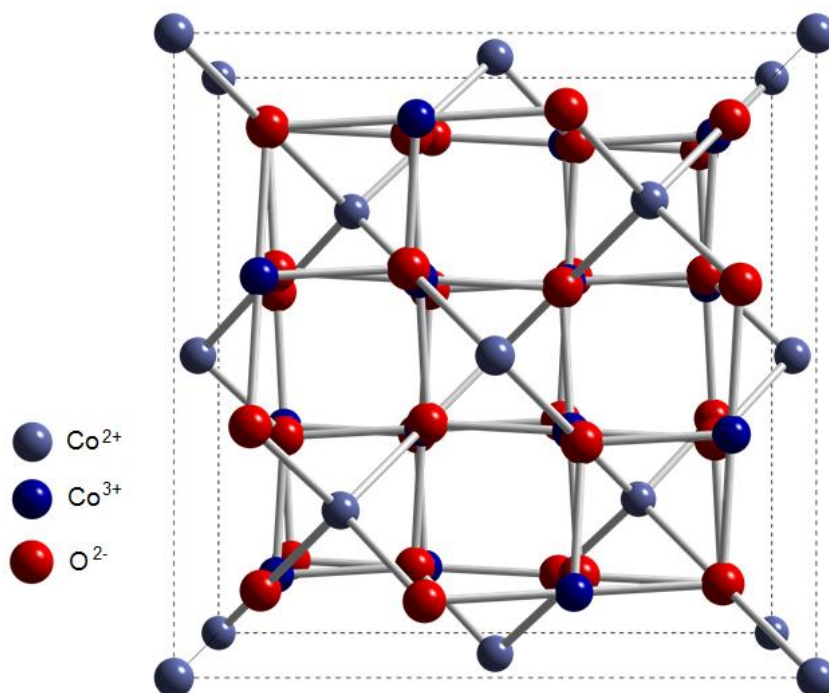
Diante disso, promover a obtenção de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  a partir de baterias íons de lítio exauridas pode representar uma proposta viável e estratégica.

### 1.6.3. Óxido salino (duplo) de cobalto

Os óxidos de cobalto cristalino existem em três fases distintas, com a estequiometria de  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (SHIM, SHINDE, KIM *et al.*, 2008 ; XIA, TU, ZHANG *et al.*, 2010). A fase cristalina do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tem sido amplamente relatada para aplicações em dispositivos eletroquímicos, devido às suas propriedades termodinâmicas e eletroquímicas.

Os óxidos de metais de transição são considerados como materiais de eletrodos ideais para supercapacitores, uma vez que eles podem fornecer uma variedade de estados de oxidação (ZHU, CHEN e LOU, 2010).

De acordo com WEIWEI, Z.; YANG, L.; HULIN *et al.* (2008), o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com estrutura em espinélio apresenta-se com características promissoras para aplicação em processos catalíticos, sensor de gás e armazenamento de energia. A Figura 7 mostra um modelo, tipo *ball-and-stick* para a estrutura em espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figura 7:** Modelo tipo *ball-and-stick* para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .  
KIM, PARK, AHN *et al.* (2006)

Mais recentemente, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi pesquisado como um material de ânodo para baterias de íons de lítio (VIJAYANAND, KANNAN, POTDAR *et al.*, 2013; PAN, WANG, XU *et al.*, 2014) e vem se destacando no âmbito científico devido à sua compatibilidade ambiental e características pseudocapacitivas favoráveis.

Para aplicação como pseudocapacitor, várias nanoestruturas desse óxido com alta capacitância específica foram investigadas como, por exemplo, nanotubos (XU, GAO, CAO *et al.*, 2010), nanofios (GAO, CHEN, CAO *et al.*, 2010), nanopartículas (LI, HUANG, YAO *et al.*, 2011) e nanofolhas (XIONG, YUAN, ZHANG *et al.*, 2009) e os resultados obtidos foram bastante significativos.

Recentemente, KUNG, CHEN, LIN *et al.* (2012) obtiveram nanofolhas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  através de eletrodeposição do  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , seguido de tratamento com ozônio, e estudaram a sua aplicação como supercapacitor de alto desempenho.

QING, LIU, HUANG *et al.* (2011) sintetizaram nanoflores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre substrato de Ni por método solvotérmico e conseguiram uma capacitância específica extremamente elevada de  $1936,7 \text{ F g}^{-1}$ .

O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  podem ter outras aplicações, tais como: sensores químicos (JIANG, SHI, SONG *et al.*, 2014), coletores solares térmicos de energia (KUNG, CHEN, LIN

*et al.*, 2012), dispositivos eletrocromicos (HALLAJ, AKHTARI, SALIMI *et al.*, 2013), ânodo de baterias íons de lítio (ZHENG, J.; LIU, J.; LV *et al.*, 2010; WEN, WU e TU, 2012; ZHAO, XU, ZHANG *et al.*, 2013;), catálise (BURKE, 2000; XIE, LI, LIU *et al.*, 2009) e supercapacitores (LANG, YAN e XUE, 2011).

Na maioria dessas sínteses a solução de partida era de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e muitos desses trabalhos reportam a obtenção do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , por deposição eletroquímica de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , seguido por tratamento térmico, como a reportada LIU e YEN (2007).

Desse modo, reciclar cobalto de baterias de íons de lítio exauridas e obter o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é uma alternativa que, além de ambientalmente necessária, agrega valor ao material e combina desenvolvimento tecnológico e sustentabilidade.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos gerais**

Esse trabalho teve por objetivo a reciclagem de cátodos de baterias de íons de lítio exauridas por processos químicos e eletroquímicos, visando a obtenção de  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e cobalto metálico, e a caracterização microestrutural e eletroquímica desses materiais.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Obter  $\text{Co(OH)}_2$  por precipitação química e precipitação eletroquímica;
- Promover o tratamento térmico do material precursor,  $\text{Co(OH)}_2$  para obtenção do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;
- Recuperar o cobalto metálico via eletrodeposição;
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos materiais reciclados;
- Estudar as propriedades eletroquímicas dos materiais reciclados.

### 3. METODOLOGIA

Para promover a reciclagem de  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e cobalto metálico, a partir do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas, foram adotados alguns procedimentos: coleta e seleção das baterias exauridas, triagem, desmantelamento, recuperação química e eletroquímica, caracterização microestrutural, morfológica e eletroquímica dos materiais obtidos.

Devido às especificidades dos materiais e as rotas de obtenção, a metodologia foi dividida em três partes:

- Síntese e caracterização de  $\text{Co(OH)}_2$  e eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;
- Síntese e caracterização de  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em substrato de ITO;
- Síntese e caracterização do cobalto metálico eletrodepositado.

#### 3.1. Coleta, seleção, triagem e desmantelamento das baterias

Nessa etapa as baterias recolhidas foram segregadas e triadas de forma a separar por marca e sistema eletroquímico de funcionamento, considerando-se a maior facilidade na obtenção das baterias, a maior facilidade no seu desmantelamento e, ainda, uma menor perda de material. Foram observados aspectos quantitativos, como unidades de baterias disponíveis e a bateria escolhida para o estudo foi de íons de lítio *Samsung*® (3,7 V – BST).

Após a seleção, foi avaliado, com o uso de um multímetro, se as baterias escolhidas estavam totalmente descarregadas. Em seguida, utilizou-se um alicate de corte convencional para realizar o desmantelamento.

O cátodo foi caracterizado por técnica de DRX e os demais componentes foram devidamente descartados ou reservados para futuras análises.



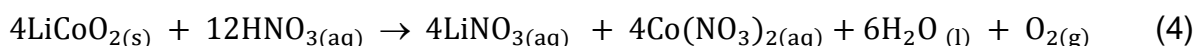
### 3.2. Preparo dos banhos de eletrodeposição

O cátodo das baterias exauridas foi seco em estufa a 120 °C por 24 h e o seu material ativo foi separado do coletor de alumínio através da lavagem com água deionizada a 40 °C e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Devidos às condições específicas para obtenção de  $\text{Co(OH)}_2$  e do cobalto metálico foi necessário preparar dois banhos de eletrodeposição, sendo um em ácido sulfúrico e o outro em ácido nítrico, respectivamente.

#### 3.2.1. Banho de eletrodeposição do $\text{Co(OH)}_2$

Para preparação desse banho de eletrodeposição, 10,0 g do material ativo dos cátodos foi solubilizado em 1,0 L de uma solução  $\text{HNO}_3$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , sob agitação por 2h a 80 °C. Esse processo de dissolução pode ser representado pela equação 4:



A solução lixiviada resultante foi filtrada, eliminando materiais insolúveis, como negro de fumo, que compõem esse eletrodo.

Após estudo prévio, essa solução sofreu ajuste de pH para 6,5 com KOH em pó e tamponada com  $\text{H}_3\text{BO}_3$  até concentração de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Banho de eletrodeposição do Co metálico

Uma massa de 10,0 g de material ativos do cátodos foi solubilizado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v sob agitação por 2 h à temperatura de 80 °C. Esse processo de dissolução pode ser representado pela equação 5:



Por filtração, materiais insolúveis, como negro de fumo que é o aditivo de condução eletrônica que compõe os cátodos, foram eliminados e a solução lixiviada foi obtida. Essa solução sofreu ajuste de pH para 5,4 com KOH em pó e tamponada com  $\text{H}_3\text{BO}_3$  até concentração de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (CELANTE, 2009).

### **3.3. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

#### **3.3.1. Precipitação química do material precursor, $\text{Co(OH)}_2$**

A solução lixiviada, em  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , dos cátodos de baterias de íons de lítio exauridas foi utilizada para a precipitação química e eletroquímica do material precursor, o  $\text{Co(OH)}_2$ . Os íons  $\text{Co}^{2+}$  presente na solução lixiviada foram precipitados na forma de  $\text{Co(OH)}_2$  através do processo de precipitação química (PQ), utilizando solução de  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Para um melhor controle do processo foi traçada uma curva de titulação (pH vs volume de solução de  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme Figura 8. A velocidade de adição da solução alcalina foi de  $0,034 \text{ mL s}^{-1}$  e a cada  $1,0 \text{ mL}$  dessa solução adicionada registrou-se o pH da solução titulada. Assim que se observou a formação do precipitado, fez-se a filtração e o material obtido foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e, em seguida, macerado.

#### **3.3.2. Precipitação eletroquímica do material precursor, $\text{Co(OH)}_2$**

A precipitação eletroquímica (PE) dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foi realizada em uma célula com três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram feitos em alumínio (98%, Merck com área de  $0,5 \text{ cm}^2$ ) e como isolante foi aplicada resina epóxi, o contra eletrodo utilizado foi o de grafite com 99% de pureza e área de  $3,0 \text{ cm}^2$  e como eletrodo de referência foi utilizado o de  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3,0 \text{ mol L}^{-1}}$ .

Os parâmetros para a eletrodeposição potenciostática dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foram determinados por técnica de voltametria cíclica (VC), iniciando a varredura a partir do potencial de circuito aberto ( $-0,56 \text{ V}$ ) para potencial mais catódico de  $-1,5 \text{ V}$ , seguindo para  $0,0 \text{ V}$  e retornando a  $-0,56 \text{ V}$  com velocidades de varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

O crescimento dos eletrodepósitos de  $\text{Co(OH)}_2$  foi estudado variando a densidade de carga de  $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $1,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $1,5 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $2,5 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $7,0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . Depois do processo de eletrodeposição

potenciostática, os filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foram lavados com água destilada, raspados das superfícies dos eletrodos de trabalho e secos em estufa da 60 °C.

Os parâmetros aplicados para eletrodeposição potenciostática do  $\text{Co(OH)}_2$  sobre substrato de alumínio foram -1,00 V (vs Ag/AgCl) e 10 C cm<sup>-2</sup>.

### 3.3.3. Preparo e análise eletroquímica dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$ -negro de fumo-resina epóxi

O  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE (10,0 C cm<sup>-2</sup>) foi calcinado a 450°C durante 3 horas em atmosfera de ar, para a síntese do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (CONTESTABILE, PANERO e SCROSATI, 1999; PAN, WANG, XU *et al.*, 2014).

Com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido foram preparados eletrodos compósitos, que segundo TALLMAN e PETERSEN (1990), são constituídos de pelo menos uma fase condutora e pelo menos uma fase isolante, resultando em um material com propriedades diferentes das originais.

Devido às duas diferentes rotas de obtenção do óxido, foram preparados dois tipos de eletrodos compósitos, um eletrodo compósito feito com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido pela calcinação do  $\text{Co(OH)}_2$  precipitado quimicamente ( $\text{EC}_{\text{PQ}}$ ) e outro eletrodo compósito feito com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido pela calcinação do  $\text{Co(OH)}_2$  precipitado eletroquimicamente ( $\text{EC}_{\text{PE}}$ ).

Para esses eletrodos foi utilizado como aglutinante resina epóxi e como material condutor o negro de fumo, produzido no Laboratório de Plasma Térmico (LPT/UFES) por pirólise do gás natural veicular através de plasma de nitrogênio. As composições dos eletrodos compósitos estão mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Composição dos eletrodos compósitos.

Compósito	Massa $\text{Co}_3\text{O}_4$ (g) 80%	Massa Negro de fumo (g) 15%	Massa Resina epóxi (g) 5%
$\text{EC}_{\text{PQ}}$	0,0177	0,0033	0,0011
$\text{EC}_{\text{PE}}$	0,0175	0,0032	0,0010

O material usado para a confecção do eletrodo de trabalho foi uma tela de Ni-Fe, com área geométrica de  $0,7 \text{ cm}^2$ , extraída de baterias Ni-MH exauridas, fio de cobre como contato elétrico e resina epóxi como material isolante.

Como proposto por FERREIRA, RIBEIRO, FUGIVARA *et al.* (2011), foram adicionados à mistura  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -negro de fumo-resina epóxi 2 mL de clorofórmio para uma melhor homogeneização da pasta. Após ser homogeneizada por 10 min, 1,0 mL da pasta foi colocada sobre o substrato. O eletrodo foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 24 h para evaporação do clorofórmio e cura da resina.

Os EC foram analisados por VC com potencial inicial de 0,2 V e potencial máximo de 0,5 V, as velocidades de varreduras aplicadas foram de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$  e  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito. Utilizou-se como eletrodo de referência e como contra eletrodo, Hg/HgO em KOH  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e grafite (área de  $3,0 \text{ cm}^2$ ), respectivamente. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas sem agitação a  $25^\circ \text{C}$ .

### 3.3.4. Equipamentos utilizados para a caracterização de materiais

As medidas eletroquímicas foram feitas no potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N acoplado com módulo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) sem agitação e a  $25^\circ \text{C}$ .

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no equipamento Shimadzu XRD-600, modelo 20013 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) e no equipamento BRUKER, modelo D2 Phaser com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) e velocidade de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ .

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6610LV.

A caracterização dos eletrodepósitos de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  foi determinada por espectroscopia Raman com módulo AFM Alpha 300 Witec. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos por um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 400 da Perkin Elmer, utilizando ATR com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

As análises térmicas foram feitas em atmosfera de ar, no equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, módulo DSC-TGA Standard com velocidade de escoamento de ar de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura máxima de  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.4. Síntese e caracterização de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO**

#### **3.4.1. Preparação dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO**

Para a síntese dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a partir de cátodos de baterias íons de lítio exauridas lixiviados, em  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , , foi utilizado como eletrodo de trabalho um vidro transparente com uma película de ITO (óxido de índio dopado com estanho), com uma área ativa de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Como contra eletrodo foi utilizado grafite com 99% de pureza e uma área de  $3,0 \text{ cm}^2$  e como eletrodo de referência  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(3,0 \text{ mol/L})}$ .

Os substratos de ITO primeiramente foram lavados com detergente e água destilada e, em seguida, foram submetidos a banhos de ultrassom, durante 10 min, sequencialmente em: álcool etílico, acetona e álcool isopropílico; após foram secos.

Os parâmetros para a eletrodeposição do filme de  $\text{Co(OH)}_2$  foram determinados por técnica de VC, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  a partir de  $0,50 \text{ V}$  seguindo para potenciais catódicos até  $-1,10 \text{ V}$  e retornando para  $0,50 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$ .

A eletrodeposição de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre o substrato de ITO foi realizada através da aplicação do potencial de  $-0,85 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  e densidade de carga de  $20 \text{ C cm}^{-2}$ .

O material precursor  $\text{Co(OH)}_2$ , obtido por eletrodeposição potencioestática em ITO , foi calcinado durante 3 h, conforme CONTESTABILE, PANERO e SCROSATI (1999), a  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  com velocidade de aquecimento de  $7 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e obtendo-se com esse tratamento o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 3.4.2. Caracterização dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO

As propriedades eletroquímicas de  $\text{Co(OH)}_2$  foram verificadas por VC que ocorreu a partir do potencial de -0,4 V, seguindo para 0,6 V e retornando para -0,4 V. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  também foram analisadas por VC, onde a varredura foi iniciada a partir de 0,4 V até 0,6 V e, em seguida, retornada para 0,4 V, com velocidades de varredura de 1 e 10  $\text{mVs}^{-1}$ .

O eletrodo de referência e o contra eletrodo foram o de  $\text{Hg/HgO/KOH}_{(6,0 \text{ mol/L})}$  e de grafite (área de  $3,0 \text{ cm}^2$ ), respectivamente. A solução eletrolítica utilizada foi  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sem agitação e a  $25^\circ \text{C}$ .

Os ciclos de carga e descarga galvanostática foram feitos com corrente de  $111,1 \text{ mA g}^{-1}$ , tempo de carga/descarga de 60 s e massa de material ativo,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de 0,0018 g.

As medidas eletroquímicas foram feitas no potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N acoplado com módulo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), sem agitação e a  $25^\circ\text{C}$ .

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no equipamentos BRUKER, modelo D2 Phaser com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) e velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

As micrografias (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6610LV.

## 3.5. Síntese e caracterização do Co metálico eletrodepositado

### 3.5.1. Eletrodeposição do Co metálico

Os parâmetros para a eletrodeposição do cobalto metálico sobre substrato de alumínio, a partir da solução lixiviada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , foram determinados através de experimentos de VC, com velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; a varredura partiu do potencial de circuito aberto, -0,53 V, indo para potencial catódico de -1,50 V, seguindo para 1,00 V e retornando para -0,53 V.

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados em alumínio (98%, Merck com área de  $0,5 \text{ cm}^2$ ) e como isolante foi aplicada resina epóxi. Antes de cada medida, esses eletrodos foram polidos com lixas d'água de granulometria 600 e 1200. O contra eletrodo utilizado foi o de grafite com 99% de pureza e área de  $3,0 \text{ cm}^2$  e o eletrodo de referência o  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(3,0 \text{ mol/L})}$ . As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

Os parâmetros aplicados para eletrodeposição potenciostática do Co metálico sobre substrato de alumínio foram  $-1,10 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ) e  $100 \text{ C cm}^{-2}$ .

### **3.5.2. Caracterização do Co metálico**

As medidas de difração de raios X foram realizadas no equipamento SHIMADZU XRD-600, modelo 20013 com radiação  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos eletrodepósitos de Co metálico foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL 6610LV.

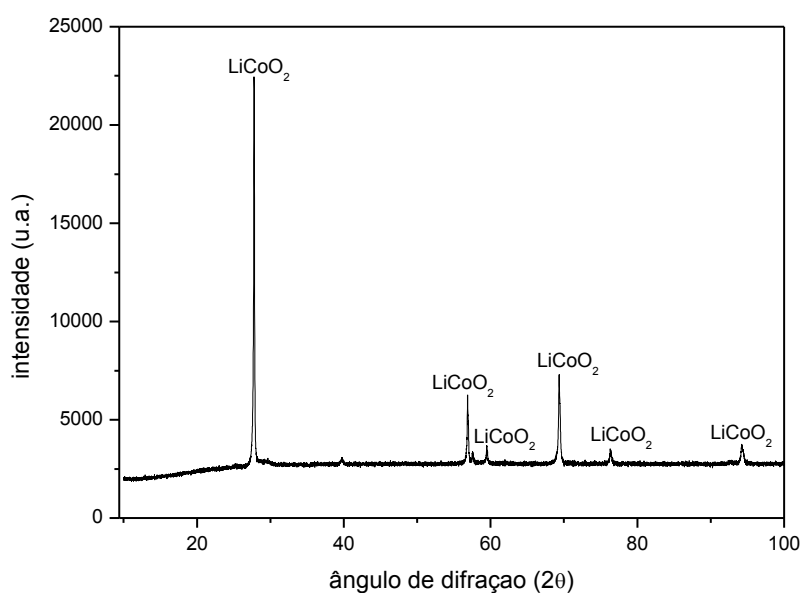
### **3.5.3. Comportamento eletroquímico do Co metálico**

O cobalto obtido sobre o substrato de alumínio foi destacado ao ser mergulhado em solução de  $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  durante 15 min. Com a placa obtida foi confeccionado o eletrodo de trabalho para avaliação do comportamento eletroquímico do Co metálico obtido. Esse comportamento foi avaliado por VC, iniciando a varredura de potêncis em  $-0,80 \text{ V}$ , seguindo para regiões anódicas até  $0,60 \text{ V}$  e retornando para  $-0,80 \text{ V}$ , com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Como solução eletrolítica foi utilizada uma solução de  $\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , o eletrodo de grafite (99% de pureza e área de  $3,0 \text{ cm}^2$ ) e o eletrodo  $\text{Hg/HgO/KOH}_{6,0 \text{ mol/L}}$ , foram empregados como contra eletrodo e referência, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do material ativo do cátodo das baterias de íons de lítio exauridas

O difratograma típico do material ativo do cátodo de uma bateria exaurida de íons de lítio é exibido na Figura 9 Comparando os picos apresentados no difratograma com o banco de dados dos arquivos JCPDS ficha 16-427 observa-se a presença de  $\text{LiCoO}_2$  justamente do material ativo de cátodo mais usado pelos fabricantes desses tipos de baterias.



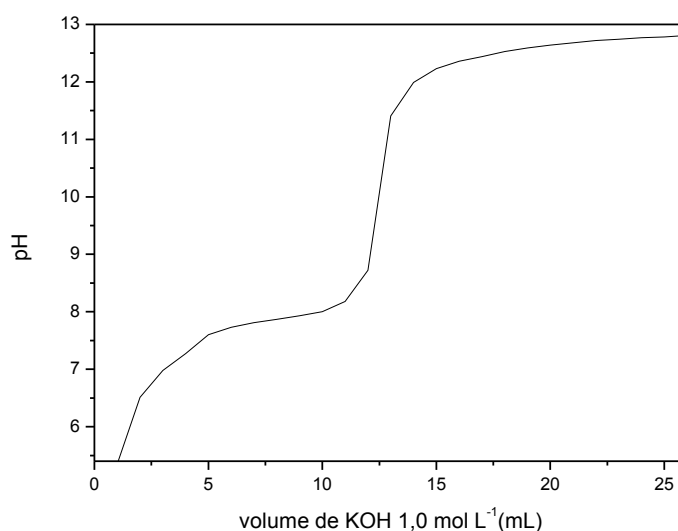
**Figura 8:** Difratograma de raios X do material ativo do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas.



## 4.2. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 4.2.1. Precipitação química do $\text{Co(OH)}_2$

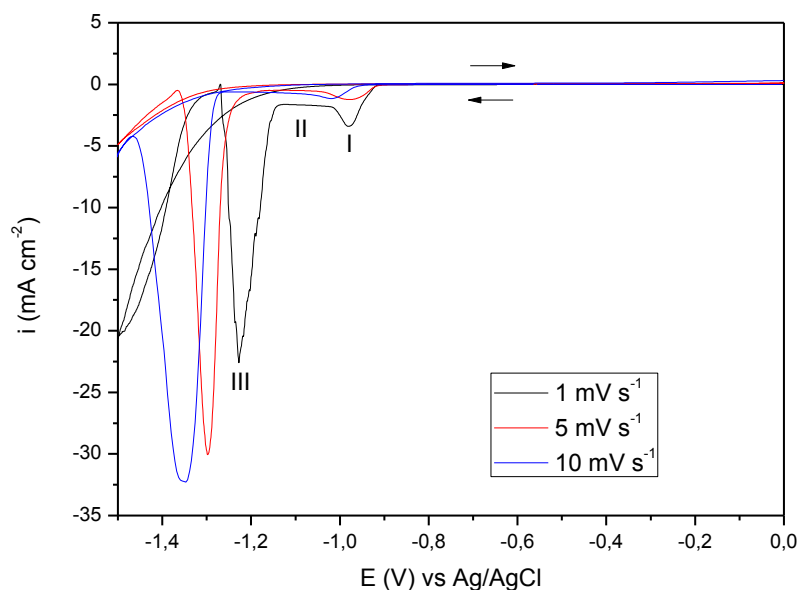
A curva de titulação obtida para a PQ do  $\text{Co(OH)}_2$  pode ser visualizada na Figura 9. Observar-se que o ponto de equivalência onde ocorre a precipitação quantitativa do material  $\text{Co(OH)}_2$  é em torno de pH 10.



**Figura 9:** Curva de titulação para precipitação química de  $\text{Co(OH)}_2$ , em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

### 4.2.2. Formação eletroquímica dos filmes de $\text{Co(OH)}_2$

As condições para a formação dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foram determinadas por VC, e os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 10. Para todas as velocidades de varredura aplicadas pode-se perceber que a formação do  $\text{Co(OH)}_2$  sobre a superfície do eletrodo ocorre em etapas eletroquímica e química.

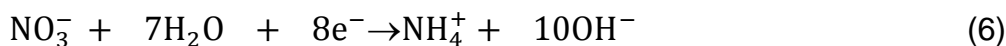


**Figura 10:** Voltamogramas cíclicos típicos para a formação do filme  $\text{Co(OH)}_2$ , em velocidades de varredura de 1, 5 e  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em substrato de Al.

Na etapa I ocorre a alcalinização na interface eletrodo/solução devido à reação de redução de íons nitrato e água contendo oxigênio dissolvido. Na etapa II, a densidade de corrente é independente do potencial, esse tipo de comportamento é associado a processos controlados por difusão de oxigênio a partir da fase volume à interface eletrodo/solução. Na etapa III, a densidade de corrente atinge um valor máximo e depois diminui, devido à formação do filme de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre a superfície do eletrodo (SUN, YANG, MCBREEN *et al.*, 2001; WANG, YOU e RUAN, 2006; ZHOU, ZHAO, XU *et al.*, 2008).

Os potenciais onde ocorrem as etapas I, II e III dependem das velocidades de varredura. O processo para a preparação eletroquímica dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  é descrito pelas equações 6-8.

Etapa I: Alcalinização da interface eletrodo/solução



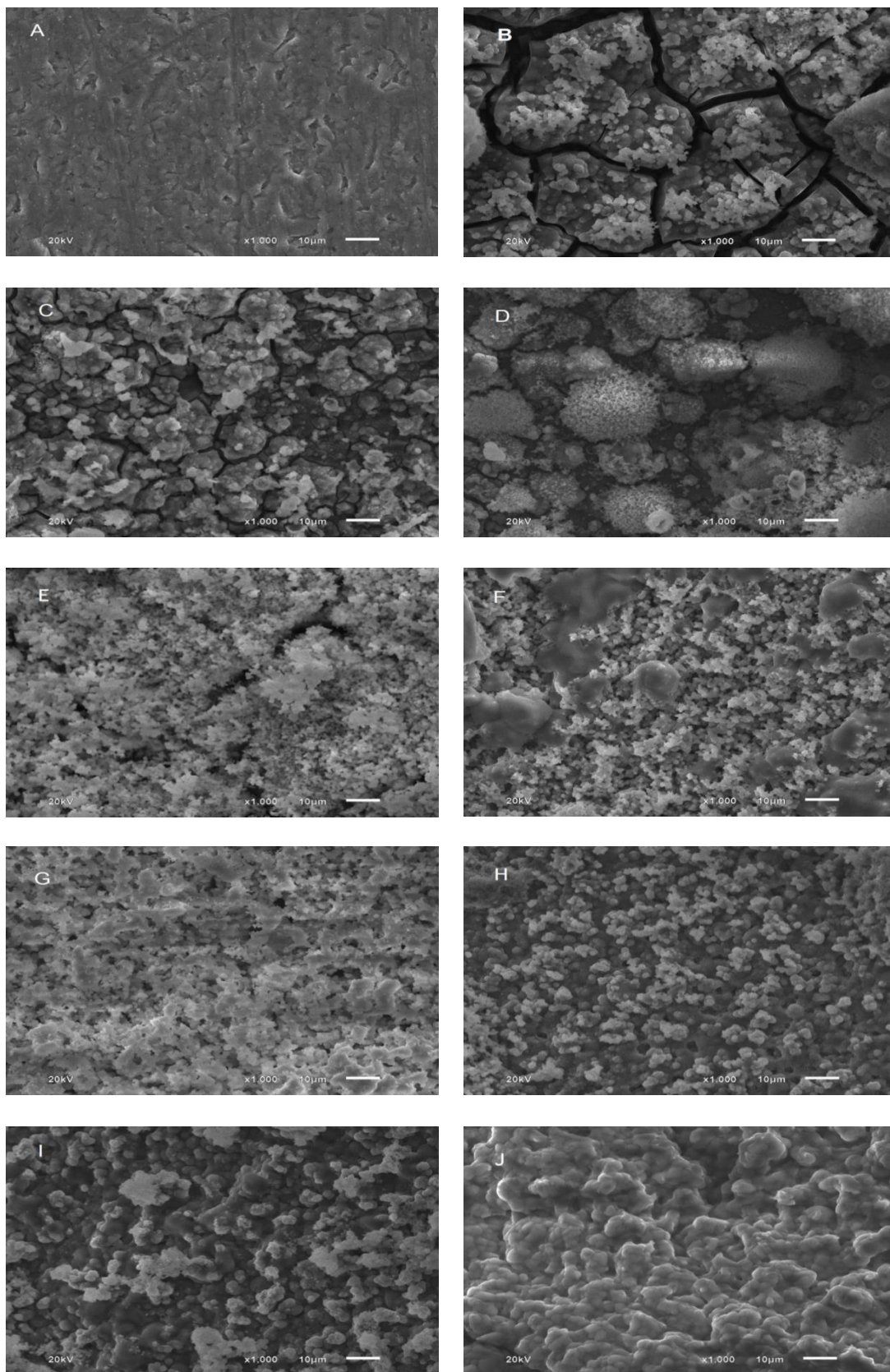
Etapa II: Processo controlado por difusão de oxigênio

Etapa III: Formação do  $\text{Co(OH)}_2$  sobre a superfície do eletrodo



Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível acompanhar o crescimento dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  com o aumento da densidade de carga, a qual aumenta a redução dos íons nitrato e água e, conseqüentemente, aumenta a alcalinidade na interface eletrodo/solução.

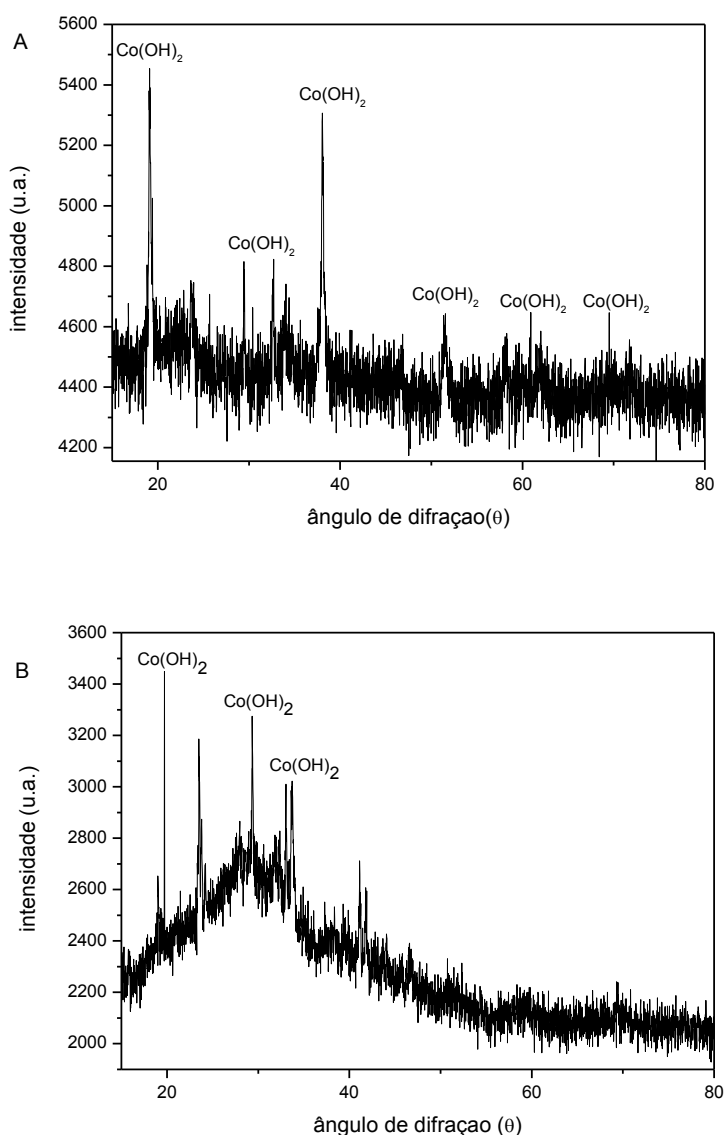
As morfologias desses filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  obtidos com diferentes densidades de carga são mostradas na Figura 11. Em geral, pode-se observar nas micrografias de A a J que se forma uma camada compacta (cinza escuro) e com fissuras. Com o aumento da densidade de carga essas fissuras diminuem em extensão e sobre essa camada compacta cresce um filme poroso (cinza claro). Percebe-se que com o aumento da densidade de cargas também ocorre um aumento dessa película porosa (cinza claro), que não apresenta uma forma geométrica definida. O contraste de cor observada em micrografias é uma indicação de que a composição dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  são diferentes (BROWNSON e LÉVY-CLÉMENT, 2009; YANG, LIU, MARTENS *et al.*, 2010). A caracterização da estrutura e da composição desses filmes é discutida, a seguir, na seção 4.2.4.



**Figura 11:** Micrografias (MEV) dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$ : (A) Al, (B)  $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (C)  $1,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (D)  $1,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (E)  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (F)  $2,5 \text{ C cm}^{-2}$ , (G)  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (H)  $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (I)  $7,0 \text{ C cm}^{-2}$  e (J)  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , em  $-1,00 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, em substrato de alumínio.

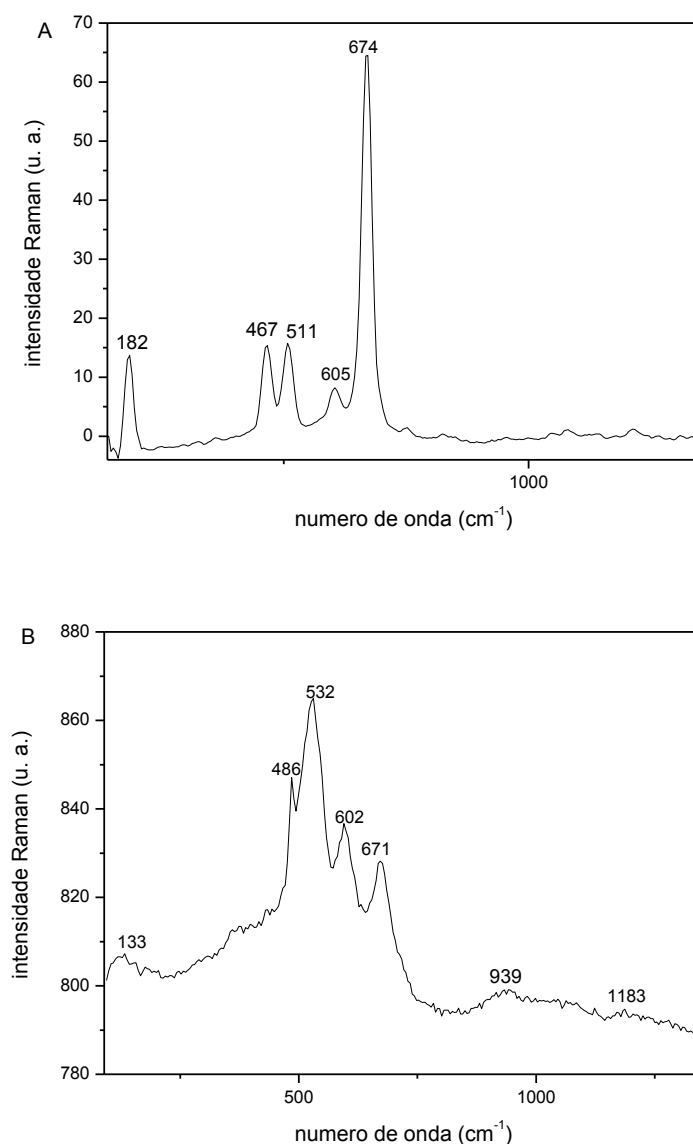
#### 4.2.3. Caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ obtido por precipitação química e eletroquímica

Os difratogramas de raios X para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ) são mostrados na Figura 12. Os picos do difratograma na Figura 12A estão de acordo com o  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (JCPDS 30-443) possuindo uma estrutura hexagonal. O  $\text{Co(OH)}_2$ , obtido por precipitação eletroquímica apresenta-se amorfo, o que está de acordo com as micrografias apresentadas na Figura 11.



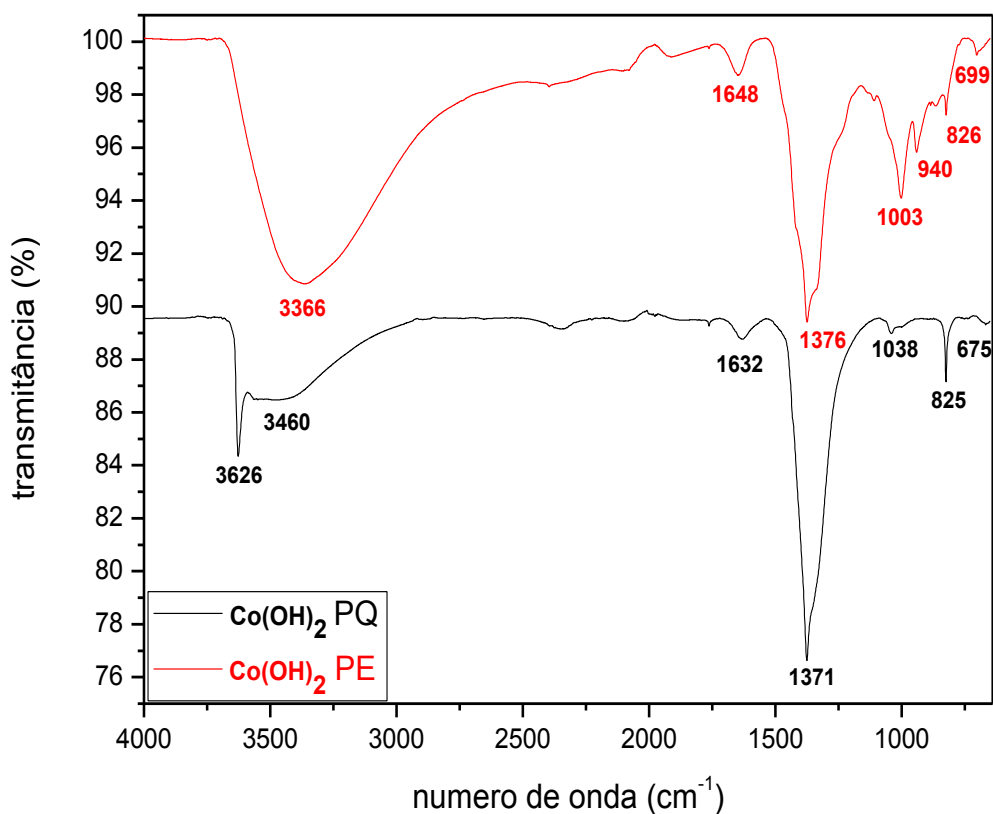
**Figura 12:** Difratogramas de raios X para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por: (A) precipitação química e (B) precipitação eletroquímica ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ).

Os espectros Raman para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE são mostrados na Figura 13. Observa-se a presença de bandas em  $511\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{ cm}^{-1}$  e  $674\text{ cm}^{-1}$  (espectro A, PQ) e  $532\text{ cm}^{-1}$ ,  $602\text{ cm}^{-1}$  e  $671\text{ cm}^{-1}$  (espectro B, PE), os quais podem ser atribuídas ao modo *stretching* (estiramento) da ligação Co-O. O modo *bending* (flexão) das ligações O-Co-O pode ser atribuído às bandas em  $467\text{ cm}^{-1}$  (espectro A, PQ) e  $486\text{ cm}^{-1}$  (espectro B, PE) (WANG, YOU e RUAN, 2006).



**Figura 13:** Espectros Raman para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por: (A) precipitação química e (B) precipitação eletroquímica ( $10\text{ C cm}^{-2}$ ).

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) da Figura 14 referem-se ao  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE. A banda de absorção em  $3626\text{ cm}^{-1}$  (PQ) é devido ao estiramento das ligações O-H no  $\text{Co(OH)}_2$ , enquanto as bandas em  $3460\text{ cm}^{-1}$  (PQ) e  $3366\text{ cm}^{-1}$  (PE) são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações de hidrogênio OH em moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . As faixas são mais largas para  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PE devido ao seu caráter amorfo. O estiramento angular de água é evidenciado em  $1632\text{ cm}^{-1}$  (PQ) e  $1648\text{ cm}^{-1}$  (PE). As bandas em  $1371\text{ cm}^{-1}$ ,  $1038\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$  (PQ)  $1376\text{ cm}^{-1}$ ,  $1003\text{ cm}^{-1}$  e  $826\text{ cm}^{-1}$  (PE) são associados aos íons nitrato. As bandas em  $675\text{ cm}^{-1}$  (PQ) e  $699\text{ cm}^{-1}$  (PE) são atribuídos às vibrações no plano da ligação  $-\text{ONO}_2$  (XU e ZENG, 2003).



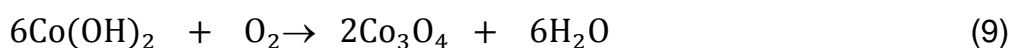
**Figura 14:** Espectros de infravermelho para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE ( $10\text{ C cm}^{-2}$ ).

A análise termogravimétrica para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE são mostrados na Figura 15. Para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ (Figura 15A), a perda de massa de 4,14% m/m até atingir  $150\text{ }^\circ\text{C}$  é atribuída a dessorção de água.

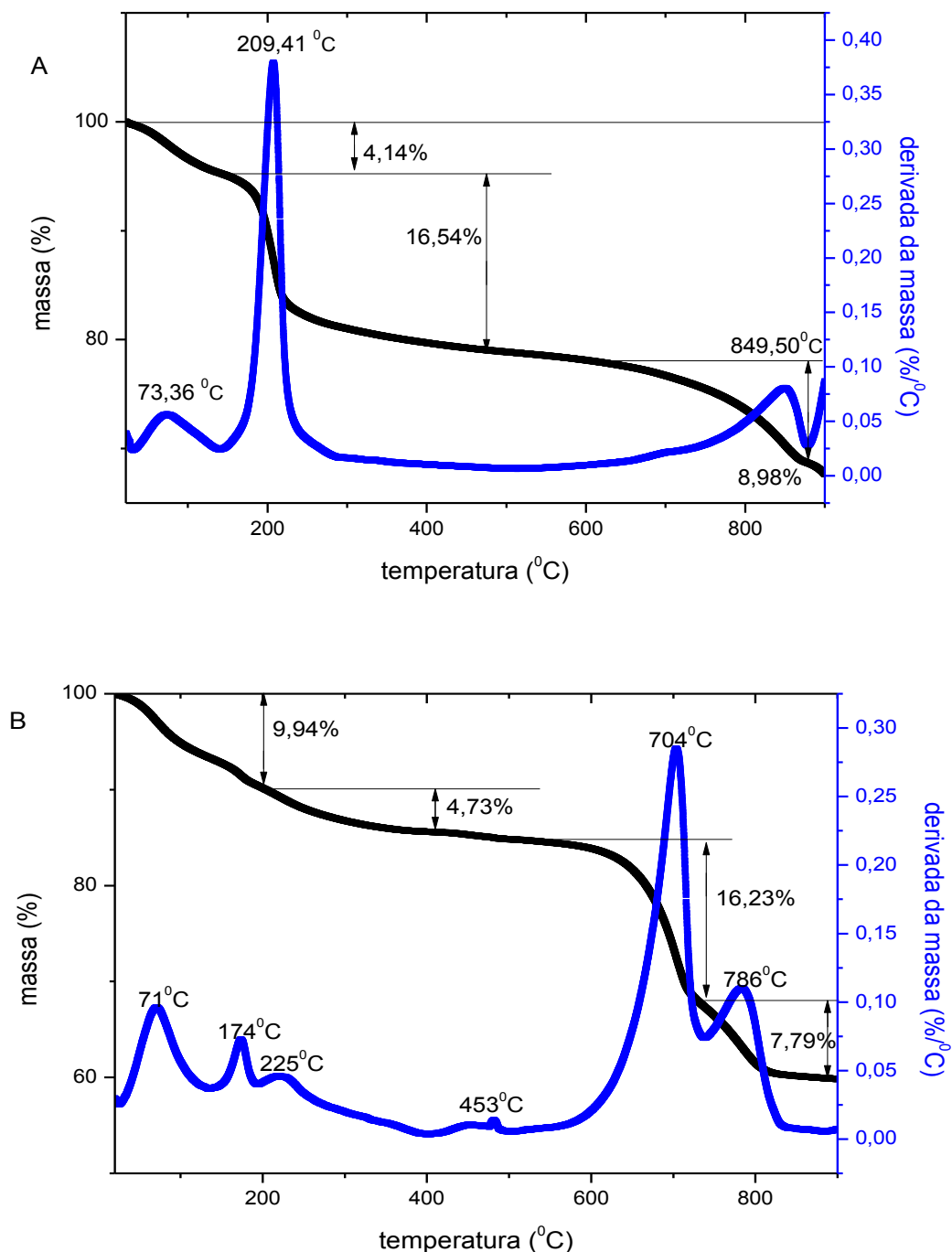
Teoricamente, a desidroxilação do  $\text{Co(OH)}_2$  corresponde a uma perda de massa de 13,62% m/m, entretanto, experimentalmente foi obtida, no intervalo de 150 °C a 500 °C, uma perda de 16,54% m/m, isso é devido à presença de impurezas no  $\text{Co(OH)}_2$  precipitado quimicamente, tais como íons nitrato. A perda de massa de 8,98% m/m que ocorre na faixa de 500 °C a 900 °C, com um pico a 849 °C pode ser atribuída à saída de oxigênio a partir de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para a formação de  $\text{CoO}$ ; esse resultado pode ser comparado com a perda de massa teórica de 6,64% m/m (XU e ZENG, 2003; WANG, YOU e RUAN, 2006; TANG, WANG e CHIEN; 2008; YANG, LIU, MARTENS *et al.*, 2010).

Para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PE (Figura 15B), a perda de massa de 9,94% m/m até atingir 200 °C é atribuída à dessorção de água, uma perda maior do que a verificada pelo hidróxido preparado via PQ. Essa diferença é devido à estrutura amorfa do  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PE, a qual também foi detectada por difração de raios X (Figura 12) e FT-IR (Figura 14).

A perda de massa de 4,73% m/m é devido à dessorção de impurezas, tais como íons de nitrato, os quais foram detectados por FT-IR. A perda de massa que ocorre a 500 °C a 900 °C, com picos centrados em 704 °C e 786 °C pode ser atribuído à desidroxilação do  $\text{Co(OH)}_2$  e a saída do oxigênio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para a formação de  $\text{CoO}$ . As equações químicas 9 e 10 representam a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$  a partir do tratamento térmico do  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE.







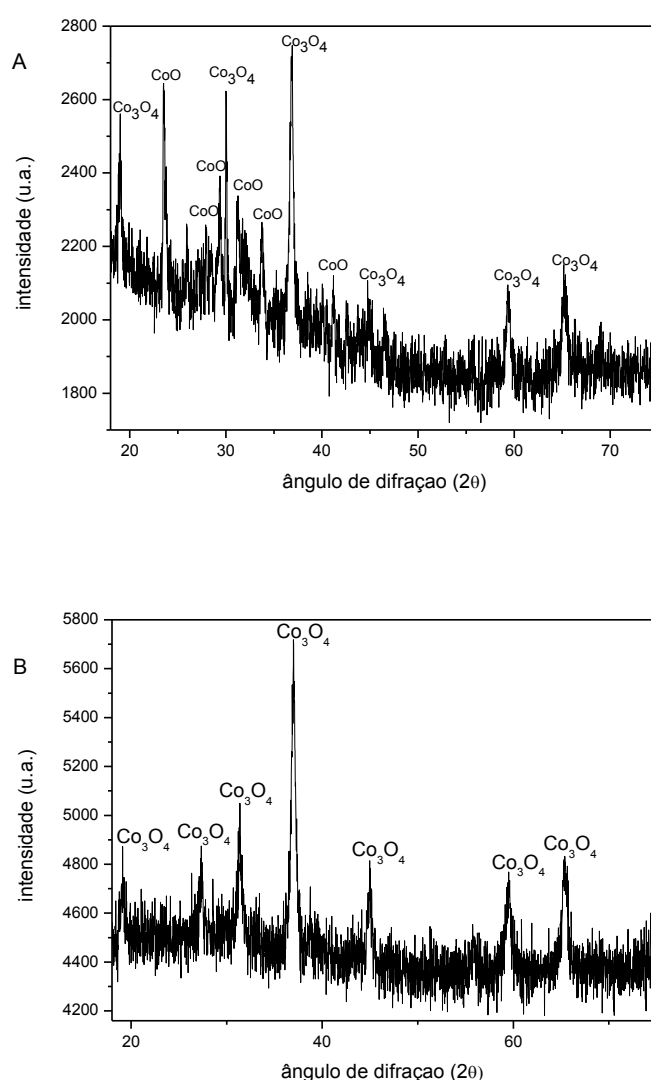
**Figura 15:** Curvas termogravimétricas para o  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por: (A) PQ e (B) PE ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ); em atmosfera de ar, a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e cadinho de alumina.

Diante dessa caracterização foram definidos os parâmetros para a síntese do material ativo, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a saber, tratamento térmico do material precursor,  $\text{Co(OH)}_2$  obtido por PQ e PE, a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h, em atmosfera de ar.

Os picos mostrados no difratograma da Figura 16A, indicam que o material obtido a partir da calcinação do  $\text{Co(OH)}_2$  precipitado quimicamente, apresenta-se

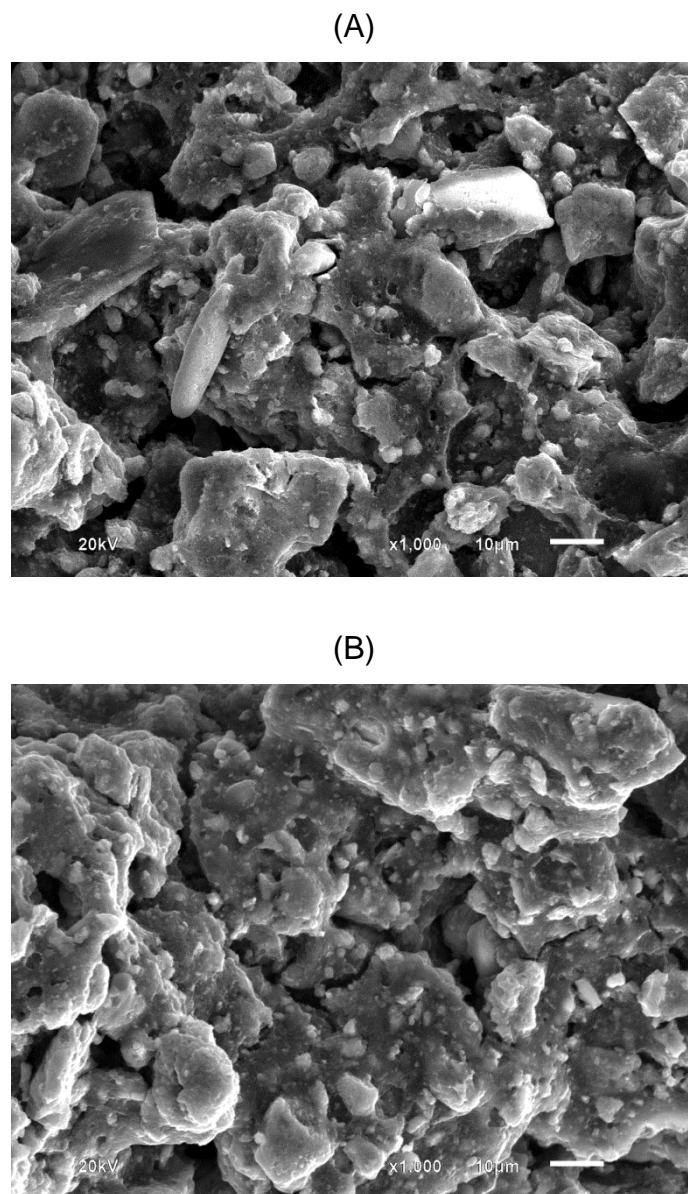
sob duas fases cristalinas, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (COD 9005887) e  $\text{CoO}$  (JCPDS 040777), com estruturas cúbicas. A formação dessas fases ocorreu devido à segregação provocada pela precipitação química, tendo-se com isso um material menos puro.

Já o difratograma apresentado na Figura 16B, exibe picos únicos associados ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (COD 9005887) com estrutura cúbica. De acordo com esses resultados percebe-se que o método de síntese do material de partida  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , influencia na estrutura cristalina do material obtido termicamente, sendo que por via eletroquímica o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizado após calcinação apresenta-se mais puro.



**Figura 16.** Difratogramas de raios X para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizado a partir do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  obtido por: (A) precipitação química e (B) precipitação eletroquímica ( $10 \text{ C cm}^{-2}$ ).

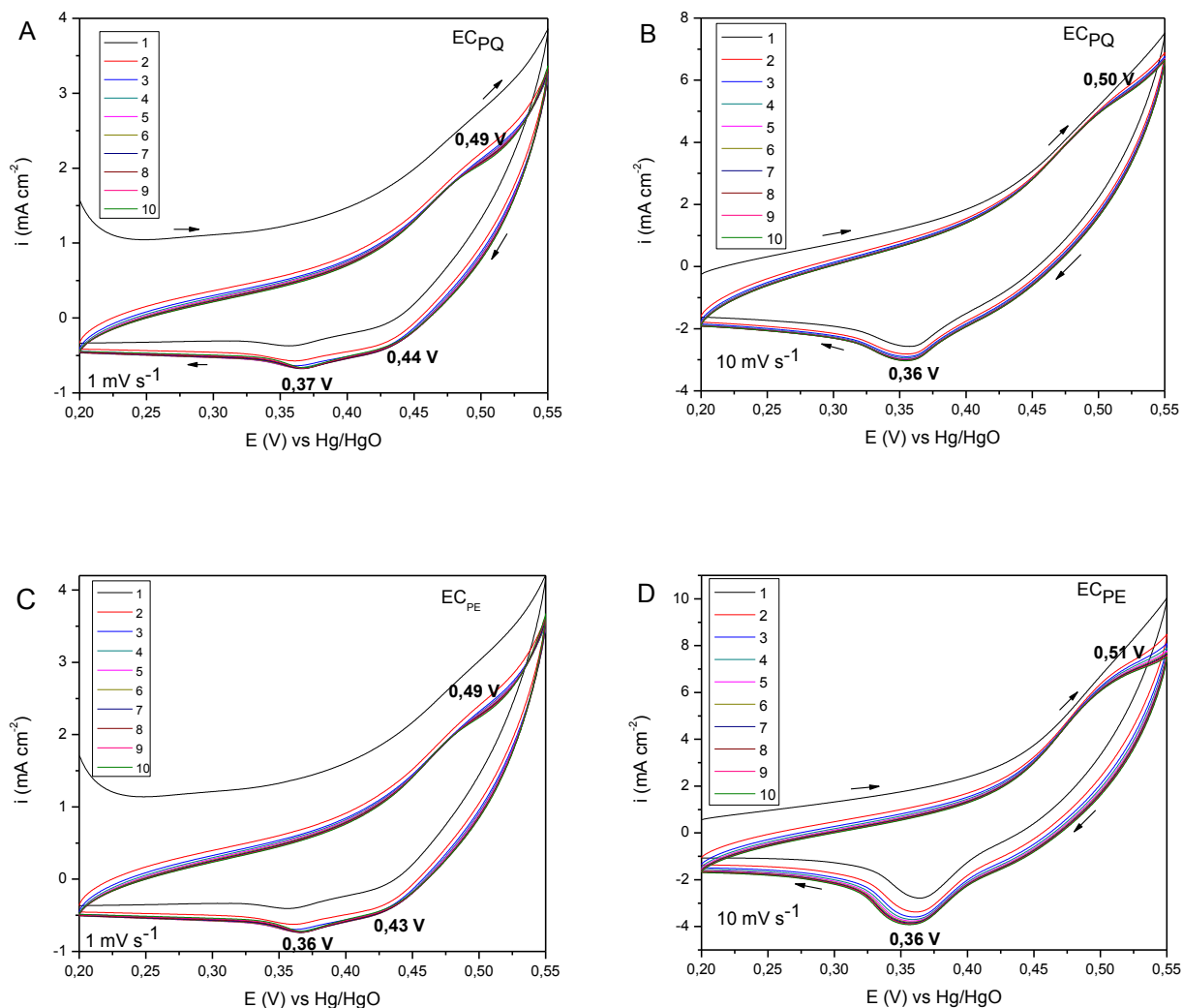
As micrografias dos eletrodos compósitos, EC<sub>PQ</sub> e EC<sub>PE</sub>, podem ser vistas na Figura 17. Em todas as micrografias podem ser observados macroporos com 10 µm de comprimento, onde ocorre a difusão do eletrólito a partir fase volume para a superfície do eletrodo. Também podemos visualizar cristais aglomerados com 10 µm, em média, onde ocorrem as reações de transferência de carga.



**Figura 17:** Micrografias para os eletrodos compósitos: (A) EC<sub>PQ</sub> e (B) EC<sub>PE</sub>.

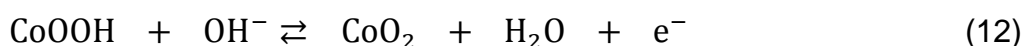
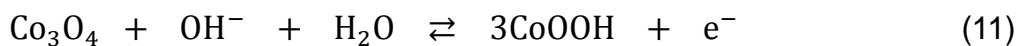
#### 4.2.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos,  $EC_{PQ}$  e  $EC_{PE}$ , foi utilizada a técnica de VC. Os voltamogramas obtidos estão exibidos na Figura 18.



**Figura 18:** Voltamogramas cíclicos típicos para eletrodos compósitos de  $Co_3O_4$ , em  $KOH\ 6,0\ mol\ L^{-1}$ : (A)  $EC_{PQ}$  a  $1\ mV\ s^{-1}$ , (B)  $EC_{PQ}$  a  $10\ mV\ s^{-1}$ , (C)  $EC_{PE}$  a  $1\ mV\ s^{-1}$ , (D)  $EC_{PE}$  a  $10\ mV\ s^{-1}$ .

As reações que podem ocorrer com o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , material ativo dos eletrodos compósitos, estão representadas pelas equações 11-13 (CASELLA e GATTA, 2002; GAO, CHEN, CAO *et al.*, 2010; XIA, TU, MAI *et al.*, 2011):



Reação global:



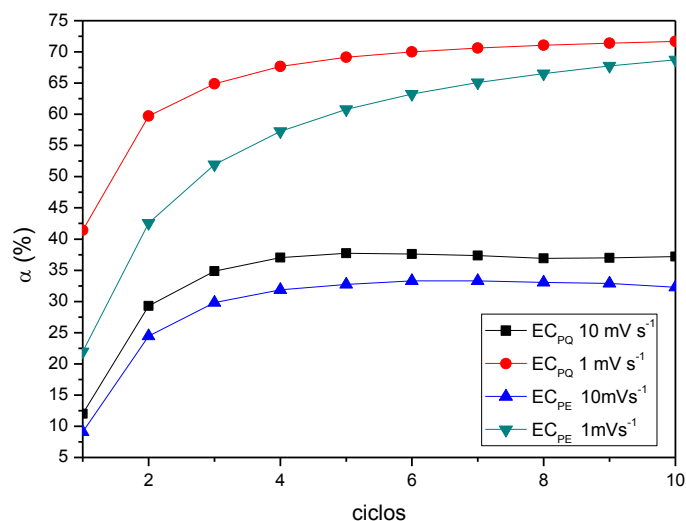
Os voltamogramas representados na Figura 18 exibem para processo anódico picos em 0,49 V, 0,50V e 0,51 V e no processo catódico há picos em 0,43 V e 0,44 V e picos a 0,36 V e 0,37 V. No processo anódico, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sofre oxidação para  $\text{CoO}_2$ . Nesse caso, na VC existe um pico anódico (equação 13). No processo catódico, o  $\text{CoO}_2$  sofre redução para  $\text{CoOOH}$ , uma espécie intermediária, que é reduzido a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nesse caso, na VC observam-se pico a 0,43 V e 0,44 V e pico a 0,36 V e 0,37 V (equações 11 e 12).

Os eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentam boa reversibilidade e eficiência de carga ( $\alpha$ ), que é dada por:

$$\alpha = q_{\text{descarga}}/q_{\text{carga}} \quad (14)$$

A eficiência de carga em função do número de ciclos para os eletrodos compósitos é mostrada na Figura 19. Uma eficiência de carga máxima de 70% é obtida porque a reação de desprendimento de oxigênio ocorre simultaneamente à oxidação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Na Figura 19, observa-se que a eficiência de carga depende da velocidade de varredura. As reações de transferência de carga que ocorrem nas áreas eletroativas dos eletrodos dependem da taxa de difusão do eletrólito do interior da solução para dentro dos cristais aglomerados. O método de síntese de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  tem uma baixa influência sobre a eficiência da carga dos eletrodos compósitos. Para uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  é verificado uma maior eficiência de carga para  $\text{EC}_{\text{PQ}}$  devido à sua maior macroporosidade.



**Figura 19:** Eficiência de carga em função do número de ciclos para os eletrodos compostos EC<sub>PQ</sub> e EC<sub>PE</sub>, para velocidades de varreduras de 1 e 10 mV s<sup>-1</sup>

A capacitância específica ( $C_m$ ) dos eletrodos compostos é dada pela seguinte equação:

$$C_m = Q/m\Delta V \quad (15)$$

onde  $Q$  é a carga catódica obtido com o *software* GPES,  $m$  é a massa de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e  $\Delta V$  é a variação dos potenciais de varredura, final e inicial.

A capacitância específica para o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizado via tratamento térmico do Co(OH)<sub>2</sub> obtido por PQ e PE foi de 13,0 F g<sup>-1</sup>, à velocidade de varredura 1 mV s<sup>-1</sup>.

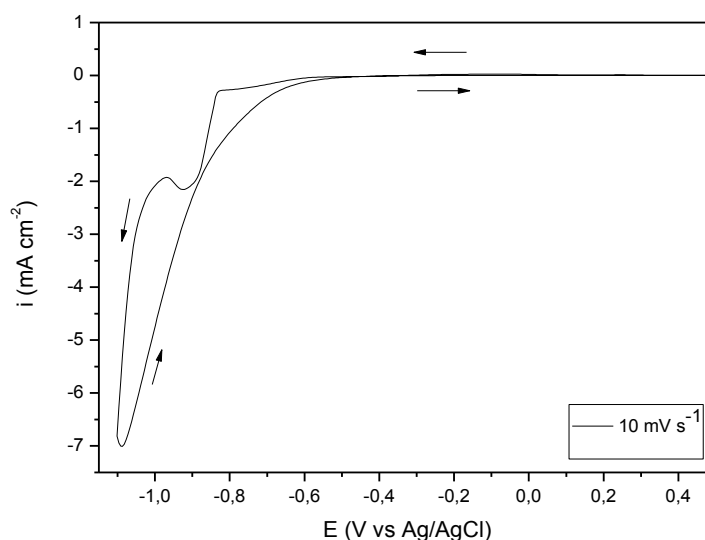
### 4.3. Síntese e caracterização de Co(OH)<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em substrato de ITO

#### 4.3.1. Formação eletroquímica e caracterização do filme de Co(OH)<sub>2</sub> sobre o ITO

O voltamograma cíclico para a electrodeposição de filmes de Co(OH)<sub>2</sub> sobre o substrato de ITO a uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> é representada na Figura 20. A formação de Co(OH)<sub>2</sub> sobre a superfície dos eletrodos ocorre por

processos eletroquímicos e químicos. Para a varredura direta, há um aumento na densidade de corrente em -0,60 V e um pico a -0,90 V, devido à redução dos íons nitrato e da água que contém oxigênio dissolvido.

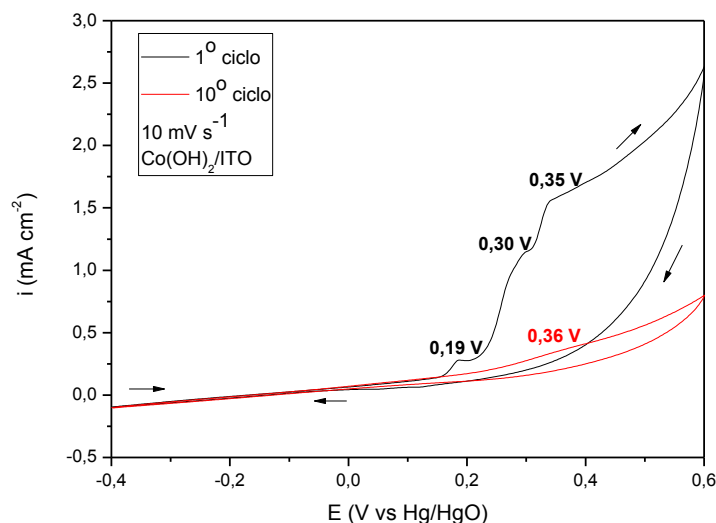
A alcalinização da interface eletrodo/solução e a formação de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre ITO ocorre, como descrito nas equações 6, 7 e 8. A partir de um potencial de -0,90 V até -1,10 V, e na varredura inversa, em que os potenciais variam de -1,10 V a -0,60 V, as reações de redução dos íons nitrato, de água, e a precipitação de  $\text{Co(OH)}_2$  pode ocorrer simultaneamente.



**Figura 20:** Voltamograma cíclico típico para eletrodeposição de  $\text{Co(OH)}_2$  em substrato de ITO, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$

Os filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  foram preparados por eletrodeposição potencioestática, aplicando-se potencial de -0,85 V vs Ag/AgCl e densidade de carga de  $20 \text{ C cm}^{-2}$ .

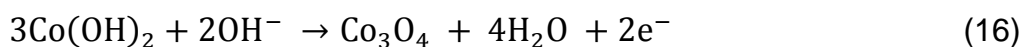
A técnica de VC foi utilizada para avaliar o comportamento do filme  $\text{Co(OH)}_2$  em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 21 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o 1º e o 10º ciclos a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . No primeiro ciclo, três picos anódicos são observados em 0,19 V, 0,30 V e 0,35 V vs Hg/HgO, mas nenhum pico catódico é observado. O pico a 0,19 V está relacionado com a oxidação do  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . No pico a 0,30 V, ocorre a transformação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoOOH}$  e em 0,35 V o  $\text{CoOOH}$  converte-se a  $\text{CoO}_2$  e a água sofre oxidação.



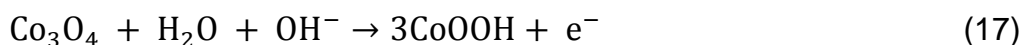
**Figura 21.** Voltamograma cíclico típico para o filme de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre ITO, a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Estes resultados indicam que o eletrodo de  $\text{Co(OH)}_2/\text{ITO}$  é um catalisador interessante para promover a oxidação da água, já que provoca essa reação em potencial anódico menor. A ausência de picos catódicos sugere que a oxidação de  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{CoO}_2$  é um processo irreversível. As equações químicas 16-19 descrevem o processo (INOUE, MIZUTA e HIGUCHI, 2010; HIGUCHI, MIZUTA e INOUE, 2010; OTSUKA, CHIKU e HIGUCHI *et al.*, 2012; HIGUCHI, OTSUKA, CHIKU *et al.*, 2014), como se segue:

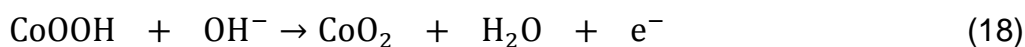
- Pico em 0,19 V:



- Pico em 0,30 V:



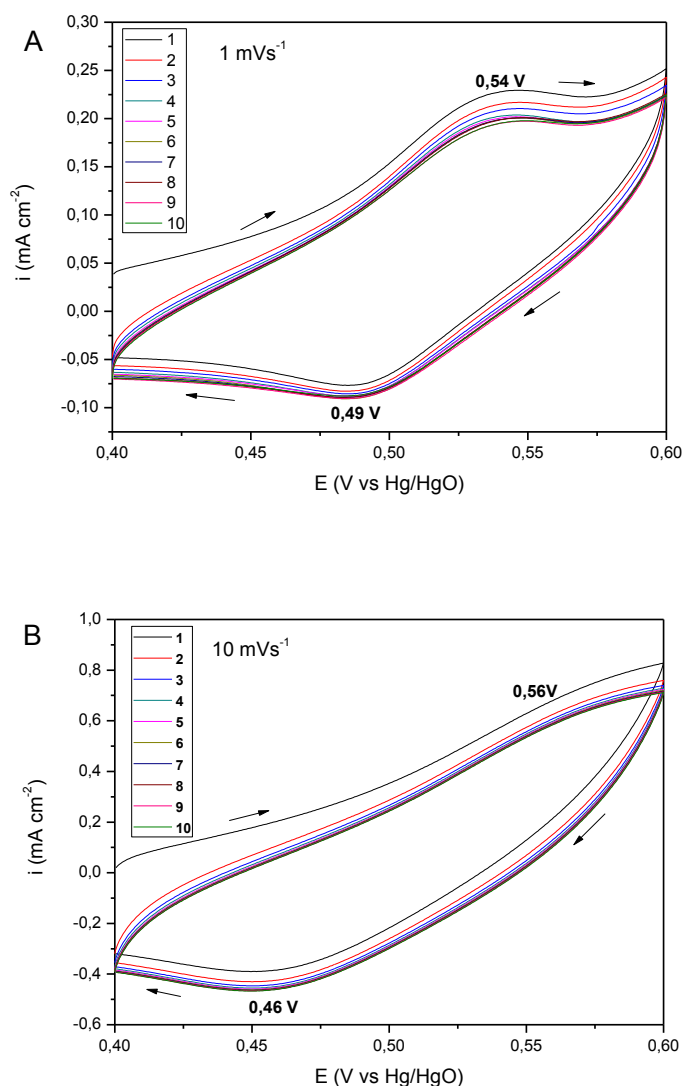
- Pico em 0,35 V:





#### 4.3.2. Propriedades eletroquímicas do filme de $\text{Co}_3\text{O}_4$ sobre o ITO

A Figura 22 mostra voltamogramas cíclicos para os filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Como pode ser visto, existem picos anódicos e catódicos a 0,54 V e 0,49 V, respectivamente, à velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Para a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , existem picos anódico e catódico a 0,56 V e 0,46 V, respectivamente, isso sugere uma reversibilidade para a conversão do material ativo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}_2$ , de acordo com a equação 13 (CASELLA e GATTA, 2002; GAO, CHEN, CAO *et al.*, 2010; XIA, TU, MAI *et al.*, 2011).



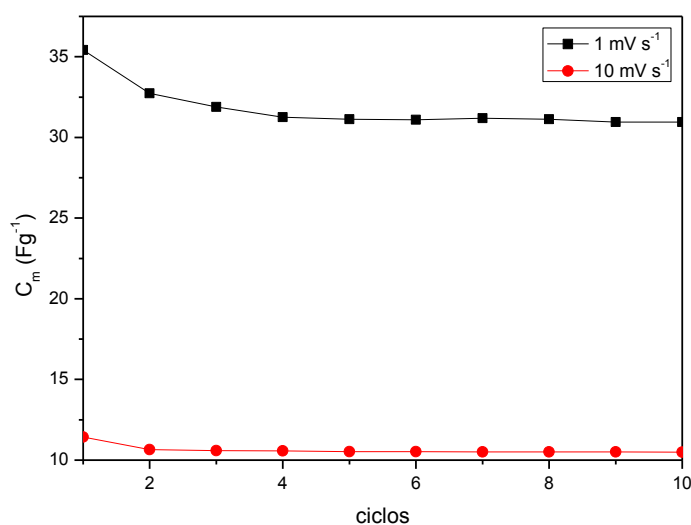
**Figura 22:** Voltamogramas cíclicos típicos para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre ITO, A) a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  e B) a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , vs Hg/HgO.

Pode-se verificar que, para o eletrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ , os picos para a reação, equação 13, são deslocados para potenciais mais positivos devido a um aumento da resistência do eletrodo de ITO após o tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h, a resistência após o tratamento térmico foi igual a  $148,3\ \Omega$ .

O processo reversível dos filmes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é um importante comportamento eletroquímico que tem implicações para a sua aplicação futura como supercapacitores e materiais eletrocromáticos.

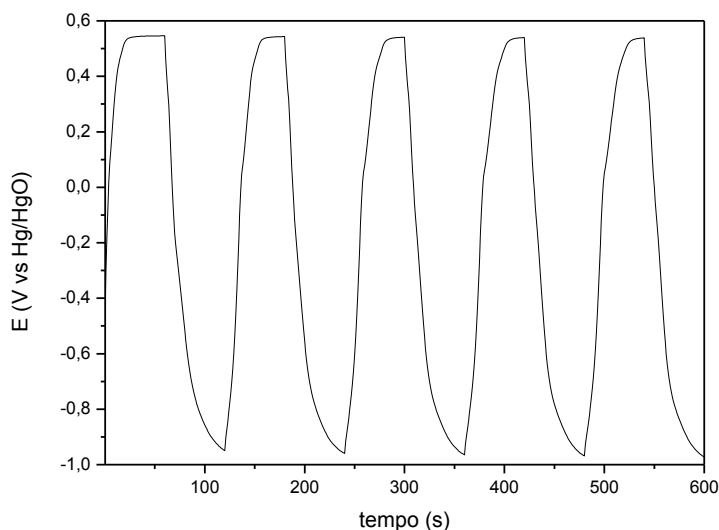
Os valores de densidades de cargas, anódica e catódica, encontradas em cada ciclo foram usados para avaliar a eficiência do processo de carga-descarga, conforme a equação 14; e a eficiência de carga obtida foi de 77% após 10 ciclos a uma velocidade de varredura de  $1\ \text{mV s}^{-1}$ .

A capacitância específica ( $C_m$ ) para os eletrodos de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  foi obtida através da equação 15. Para esses eletrodos, a capacitância específica ao longo de 10 ciclos, para  $1\ \text{mV s}^{-1}$  e  $10\ \text{mV s}^{-1}$ , são mostradas na Figura 23. A capacitância específica a  $1\ \text{mV s}^{-1}$  e  $10\ \text{mV s}^{-1}$  foi de  $31,2\ \text{F g}^{-1}$  e  $10,5\ \text{F g}^{-1}$ , respectivamente. Observou-se que a capacitância específica é superior para a velocidade de varredura inferior; isso ocorre porque a difusão do eletrólito para a superfície eletroativa do eletrodo é mais eficaz e, conseqüentemente, as reações de transferências de carga são mais favorecidas.



**Figura 23:** Capacitância específica para o filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre o ITO ( $1$  e  $10\ \text{mV s}^{-1}$ ).

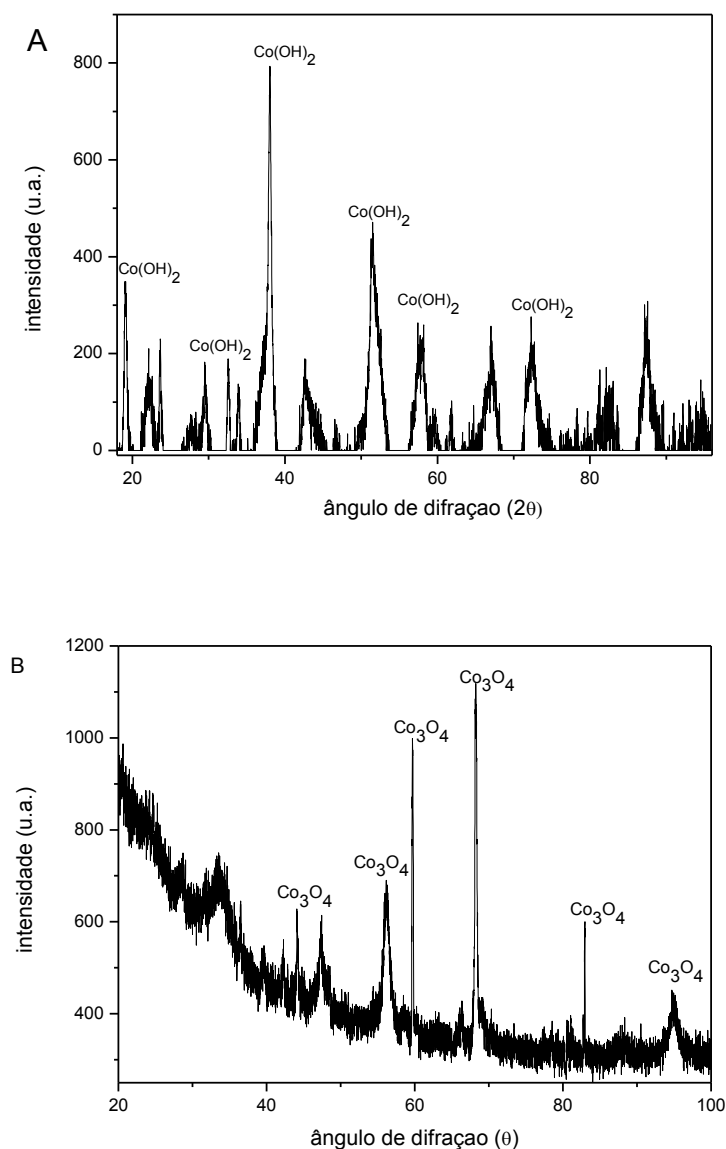
Os ciclos de carga e descarga estão representados na Figura 24 e exibem boa repetibilidade do processo, o que confirma que este óxido é um candidato promissor para utilização na fabricação de material de eletrodo. A corrente de carga e descarga foi de  $111,1 \text{ mA g}^{-1}$  e a capacitância específica de  $4,4 \text{ F g}^{-1}$ .



**Figura 24:** Ciclos de carga e descarga para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre ITO em  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , corrente de  $111,1 \text{ mA g}^{-1}$ , tempo de carga e descarga de 60 s e massa de material ativo de 0,0018 g.

#### 4.3.3. Caracterização dos filmes de $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ sobre ITO por DRX e MEV

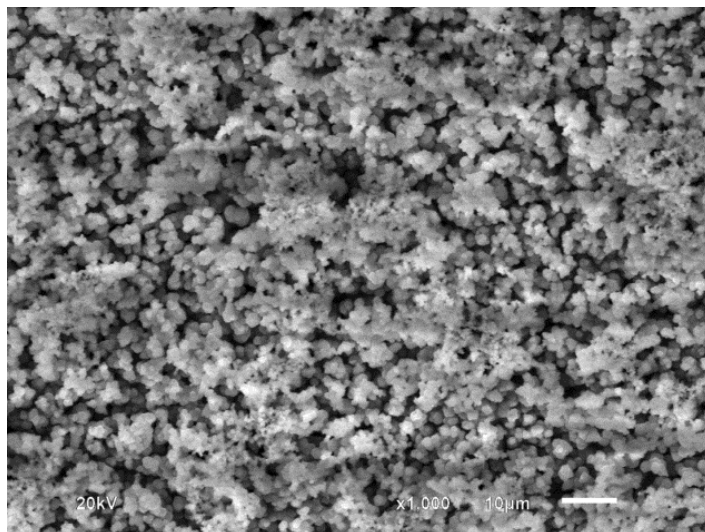
O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  obtido por PE sobre eletrodo de ITO apresenta uma estrutura cristalina hexagonal (JCPDS 30-443); os picos desta estrutura são apresentados na Figura 25A. O padrão típico de DRX obtido para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre o ITO é mostrado na Figura 25B. Os picos estão relacionados ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com uma estrutura cúbica (JCPDS 43-1003).



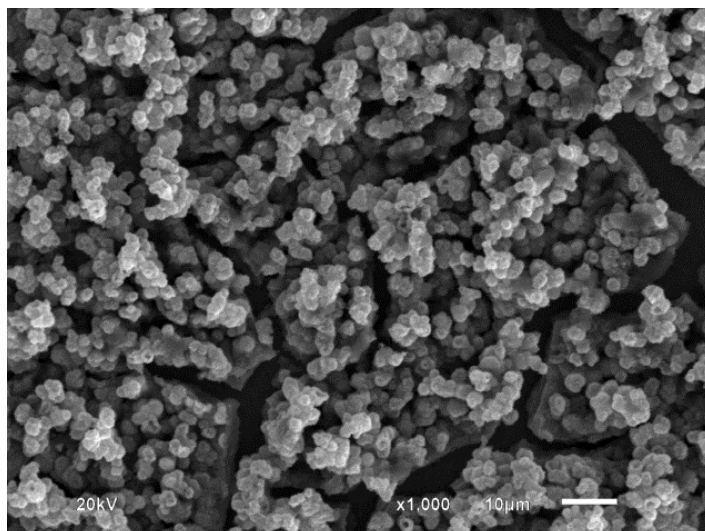
**Figura 25:** Difratogramas de raios X, A)  $\text{Co(OH)}_2$  eletrodepositado sobre o ITO,  $20\text{ C cm}^{-2}$  e B)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizado através da calcinação do filme de  $\text{Co(OH)}_2/\text{ITO}$ .

A Figura 26 mostra as micrografias dos filmes de  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre ITO. Na Figura 26A, a micrografia do  $\text{Co(OH)}_2$  eletrodepositado revela uma morfologia muito porosa, com partículas menores que  $10\text{ }\mu\text{m}$ , que cobrem a toda a superfície do substrato. Como mostrado na Figura 26B, após o tratamento térmico, fissuras surgiram devido à dessorção da água e impurezas e a reação de desidroxilação de  $\text{Co(OH)}_2$ , com a consequente formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

(A)



(B)



**Figura 26:** Micrografias, A)  $\text{Co(OH)}_2$  eletrodepositado sobre o ITO,  $20 \text{ C cm}^{-2}$  e B)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizado através da calcinação do filme de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre o ITO.

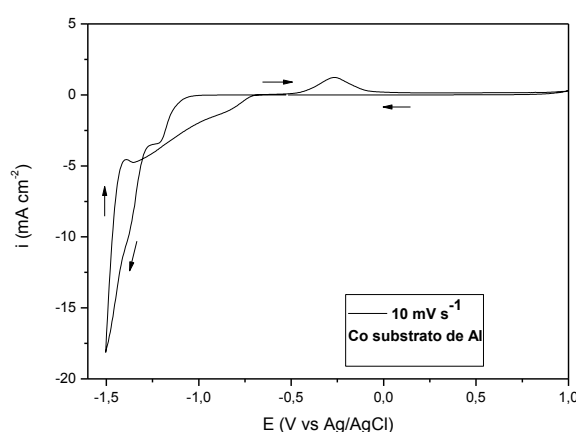
Essa figura também mostra um aumento no tamanho de partículas, bem como a formação de aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  onde a difusão do eletrólito na superfície do eletrodo e as reações de transferências de carga ocorrem. Essas estruturas contribuem de forma significativa para a atividade redox do material, o que reforça a possibilidade de aplicação desses materiais em dispositivos eletroquímicos.

## 4.4. Síntese e caracterização do cobalto metálico eletrodepositado

### 4.4.1. Formação dos eletrodepósitos de Co metálico

A concentração de íons cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) na solução lixiviada, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , foi determinada por voltametria de pulso diferencial e o valor encontrado foi de  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de quantificação de  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  (DIXINI, CELANTE, FREITAS *et al.*, 2013), o que está de acordo com análise feita por Espectroscopia ICP OES realizada em equipamento ICP OES Varian 715-ES, (CELANTE, 2009).

O voltamograma cíclico obtido a partir do banho de eletrodeposição sobre o substrato de alumínio está representado na Figura 27, com uma velocidade de varredura foi de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 27:** Voltamograma cíclico do banho de eletrodeposição do Co em substrato de alumínio, vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,

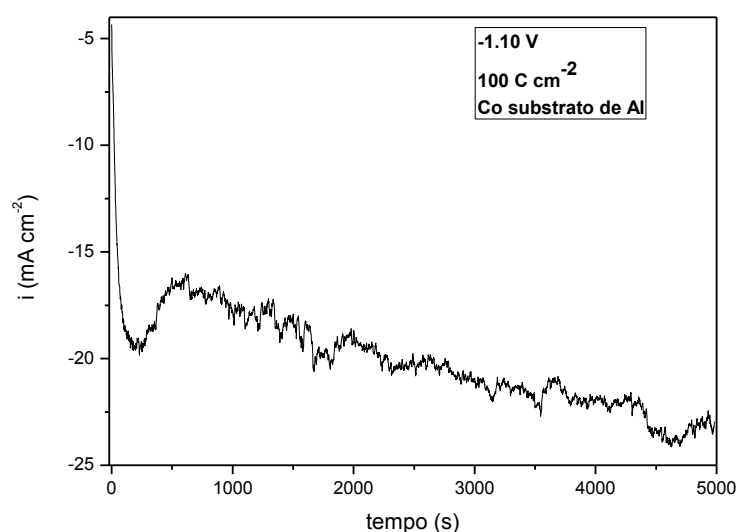
Para evitar o aumento excessivo do pH na interface eletrodo/solução foi necessária a adição de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como agente tamponante (PEREIRA, MATSUSHIMA e STRIXINO, 2006; SANTOS, MATOS, STRIXINO *et al.*, 2007), com isso, a eletrodeposição do cobalto metálico ocorre conforme a equação 20, sem que haja a formação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  na superfície do eletrodo :



Por isso, para a eletrodeposição de cobalto metálico não é indicado que a solução lixiviada seja com  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , já que ocorrerá , inevitavelmente, a

redução dos íons nitrato (equação 6) e, conseqüentemente alcalinização da interface eletrodo/solução e formação de  $\text{Co(OH)}_2$ .

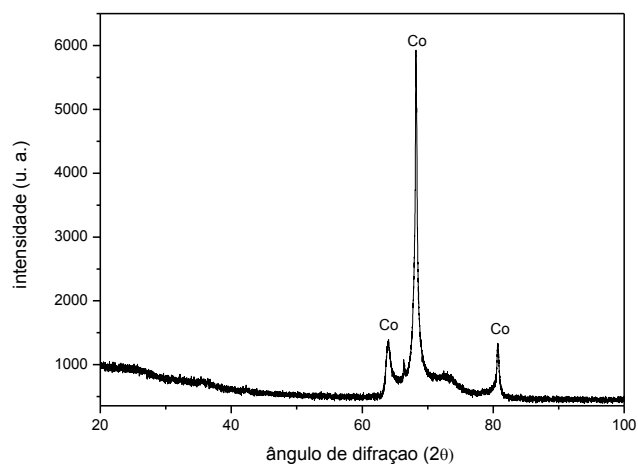
A eletrodeposição do cobalto metálico, sobre substrato de alumínio, ocorreu por método potenciostático em  $-1,10\text{ V}$  (vs  $\text{Ag/AgCl}$ ), conforme VC, e  $100\text{ C cm}^{-2}$ ; o cronoamperograma obtido está registrado na Figura 28. Nesse processo de eletrodeposição nota-se um aumento no valor da corrente devido à formação dos núcleos, e em seguida, observa-se que a densidade de corrente tende a cair devido à coalescência dos núcleos de crescimento e estabilidade da densidade de corrente.



**Figura 28:** Cronoamperograma para eletrodeposição de Co metálico sobre substrato de Al, em  $-1,10\text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  e  $100\text{ C cm}^{-2}$ .

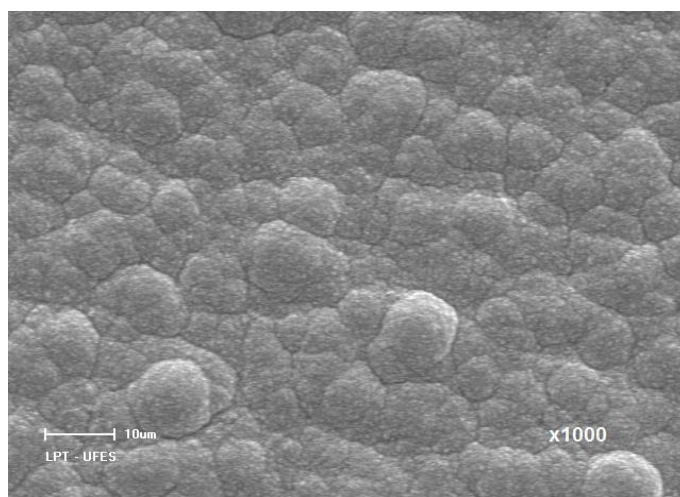
#### 4.4.2. Caracterização dos eletrodepósitos de Co metálico

Os eletrodepósitos foram caracterizados por medidas de difração de raios X e comparando os picos apresentados nos difratogramas da Figura 29 são referentes ao cobalto metálico com estrutura hexagonal (JCPDS 05-0727).



**Figura 29:** Difratoograma de raios X para eletrodepósito de Co metálico.

A análise morfológica foi estudada por MEV, sendo possível observar na Figura 30, que os eletrodepósitos apresentam-se como núcleos homogêneos recobrendo todo o substrato.

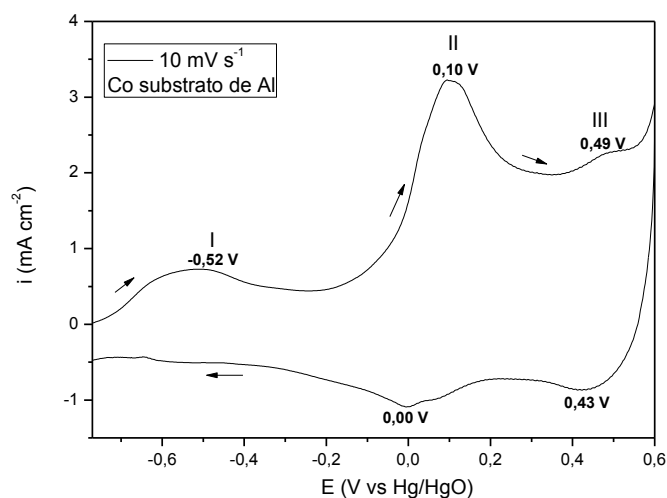


**Figura 30:** Micrografia para eletrodepósito de Co metálico ( $100 \text{ C cm}^{-2}$ ).

#### 4.4.3. Comportamento eletroquímico do Co metálico

O processo eletroquímico do Co metálico foi investigado por técnica de VC em  $\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; o voltamograma obtido é exibido na Figura 31.

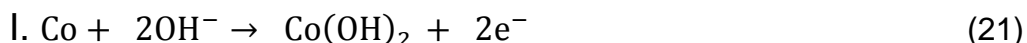




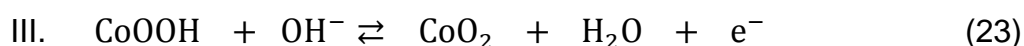
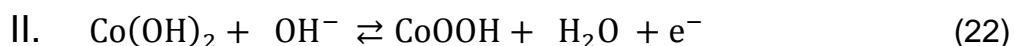
**Figura 31:** Voltamograma cíclico típico para Co metálico a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{KOH } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  vs  $\text{Hg/HgO}$ .

Analisando o voltamograma observam-se picos de oxidação em -0,52 V, 0,10 V e 0,49 V e picos de redução em 0,43 V e 0,00 V, que de acordo com MEIER, VILCHE e ARVIA, (1982), a presença desses picos confirma a ocorrência de várias reações possíveis que conduzem à formação de espécies trivalentes e tetravalentes de cobalto.

De acordo com KANDALKAR, GUNJAKAR e LOKHANDE (2008), primeiramente, o cobalto metálico é oxidado devido ao contato direto com a solução alcalina, isso é descrito na equação 21, isso ocorre em potencial de -0,52 V (vs  $\text{Hg/HgO}_{6,0 \text{ mol/L}}$ ).



O voltamograma exibe 2 pares redox, tendo como picos de oxidação 0,10 V e 0,49 V e de redução em 0,00 V e 0,43 V (vs  $\text{Hg/HgO/KOH}_{6,0 \text{ mol/L}}$ ). Esse comportamento indica que dois processos eletroquímicos estão ocorrendo, os quais são representados pelas equações 22 e 23 (FREITAS, GARCIA, TARÔCO *et al.*, 2012):



Esse processo por apresentar características reversíveis reforça que o material apresenta um importante comportamento eletroquímico para futura aplicação como supercapacitor.

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1. Síntese e caracterização do $\text{Co(OH)}_2$ e dos eletrodos compósitos de $\text{Co}_3\text{O}_4$

O  $\text{Co(OH)}_2$  foi obtido, a partir de solução lixiviada, em  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , de cátodos de baterias pion-Li exauridas, através de dois métodos: PQ e PE ( $-1,00 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  e  $10 \text{ C cm}^{-2}$ ). Com base na caracterização do  $\text{Co(OH)}_2$ , as condições para a síntese do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram determinadas. O precursor do material,  $\text{Co(OH)}_2$ , foi tratado termicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 h em atmosfera de ar.

A densidade de carga aplicada durante a eletrodeposição de  $\text{Co(OH)}_2$  afeta diretamente a sua morfologia: com o aumento da densidade de carga, os filmes de  $\text{Co(OH)}_2$ , que são inicialmente compactos e com fissuras, são cobertos por uma camada muito porosa.

A rota de síntese do material precursor  $\text{Co(OH)}_2$  influenciou na pureza do material obtido após calcinação, sendo que por PE o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido após tratamento térmico apresentou uma melhor pureza, com estrutura cristalina cúbica. Já por PQ, o material obtido após calcinação apresentou-se sob duas fases cristalinas,  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ambas com estrutura cúbica.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos compósitos foi então avaliado por VC. A presença de pico anódico ( $0,49 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgO}$ ) e picos catódicos ( $0,36 \text{ V}$  e  $0,37 \text{ V}$  e em  $0,43 \text{ V}$  e  $0,44 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgO}$ ) em  $\text{KOH}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , indicou que a conversão de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}_2$  pode ocorrer, com o consumo do intermediário  $\text{CoOOH}$ . A eficiência máxima de carga de 70 % foi obtida devido a reação de evolução de oxigênio, a qual ocorre, simultaneamente, com a oxidação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A eficiência de carga a uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  é maior para  $\text{EC}_{\text{PQ}}$  devido à sua maior macroporosidade. A capacitância específica de  $13,0 \text{ F g}^{-1}$  ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) foi observada nos eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Portanto, além de apresentar uma alternativa para a reciclagem de cátodos de baterias de íons de lítio exauridas, os compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentam características favoráveis para uso em dispositivos eletroquímicos.

## 5.2. Síntese e caracterização de $\text{Co(OH)}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ em substrato de ITO

O  $\text{Co(OH)}_2$  e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram obtidos a partir da reciclagem dos cátodos de baterias íons de lítio esgotadas. O  $\text{Co(OH)}_2$ , o material precursor para a síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foi eletrodepositado sobre o substrato de ITO pela aplicação de  $-0,85 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$ , com a densidade de carga de  $20 \text{ C cm}^{-2}$ . Por tratamento térmico do  $\text{Co(OH)}_2/\text{ITO}$  durante 3 h a  $450^\circ\text{C}$ , em uma atmosfera de ar, foi obtido o  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ .

Foi verificado por DRX que o eletrodepósito de  $\text{Co(OH)}_2$  exibiu uma estrutura hexagonal, enquanto o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou estrutura cúbica. As micrografias demonstraram que os eletrodepósitos de  $\text{Co(OH)}_2$  sobre o substrato de ITO possuíam uma superfície muito porosa com grãos menores do que  $10 \mu\text{m}$ . O tratamento térmico aplicado ao  $\text{Co(OH)}_2$  para obtenção do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  resultou no aparecimento de fissuras, devido à dessorção de água e impurezas e a desidroxilação do  $\text{Co(OH)}_2$ . Também foram notados um aumento do tamanho dos grãos e a formação de aglomerados  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , os quais favorecem a difusão do eletrólito e as reações de transferência de carga, e isso, reforça a aplicação desses materiais em dispositivos eletroquímicos.

Na VC do  $\text{Co(OH)}_2/\text{ITO}$  foram observados (1º ciclo) 3 picos anódicos (vs  $\text{Hg/HgO}$ ), indicando que em  $0,19 \text{ V}$  ocorreu a oxidação do  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , em  $0,30 \text{ V}$  a conversão do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $\text{CoOOH}$  e em  $0,35 \text{ V}$  ocorreu a formação do  $\text{CoO}_2$  e oxidação da água, isso demonstra que o eletrodo  $\text{Co(OH)}_2/\text{ITO}$  é um interessante catalisador para oxidação de água. A ausência de picos catódicos sugere que a oxidação de  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{CoO}_2$  é um processo irreversível.

Para o eletrodo  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  verificou-se a existência de um par redox,  $0,54\text{V}/0,49\text{V}$  ( $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ) e  $0,56\text{V}/0,46\text{V}$  ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ), associados ao processo de oxidação com características reversíveis do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}_2$ , esse eletrodo apresentou eficiência de carga de 77% nos 10 primeiros ciclos ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ), capacitância específica de  $31,2 \text{ F g}^{-1}$  ( $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ ) e  $10,5 \text{ F g}^{-1}$  ( $10 \text{ mVs}^{-1}$ ), com boa repetibilidade nos ciclos carga/descarga, com corrente de  $111,1 \text{ mA g}^{-1}$  e capacitância específica de  $4,4 \text{ F g}^{-1}$ .

Com isso, a partir da reciclagem de baterias íons de lítio é possível obter  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com interessantes comportamentos eletroquímicos.

### 5.3. Síntese e caracterização do cobalto metálico eletrodepositado

O cobalto metálico foi recuperado dos cátodos de baterias íons de lítio exauridas em condições potencioestática de -1,10 V (vs Ag/AgCl) e 100 C cm<sup>-2</sup> sobre substrato de Al apresentou uma superfície homogênea de elevada pureza que recobriu toda a superfície do substrato e estrutura hexagonal compacta.

O estudo voltamétrico do cobalto metálico em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> em regiões anódicas mostrou a ocorrência de dois pares redox (Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>) e (Co<sup>III</sup>/Co<sup>IV</sup>), em potenciais 0,10 V/0,00 V e 0,49 V/0,43V (vs Hg/HgO), respectivamente.

Esse estudo forneceu importantes parâmetros para desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem de baterias íons de lítio, obtendo materiais para uso em dispositivos eletroquímicos, além disso, agrega valor a um produto que, eventualmente, seria descartado inadequadamente, acarretando consequências econômicas e ambientais.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento dessa dissertação podem ser ampliados e aperfeiçoados através de trabalhos futuros. A seguir são listados alguns projetos a serem desenvolvidos:

- Otimização do processo de síntese dos materiais;
- Síntese do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoestruturado e o uso de nanotubos de carbono nos eletrodos compósitos para aumentar a sua capacitância específica;
- Emprego dos eletrodos compósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  e o de cobalto metálico como catalisador para eletrólise da água;
- Estudo do comportamento eletroquímico do cobalto metálico recuperado para aplicação em dispositivos eletroquímicos;
- Estudo quantitativo para obtenção química do  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TELECOMUNICAÇÕES, [www.anatel.gov.br](http://www.anatel.gov.br), acessado em 18 de março de 2014.

AMARAL, F. A. Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélio de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2005. 149 p.

ARAI, N., TANAKA, T., OHTA, K. Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan *J. Power Sources*, **97-98**, 2-6, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, [www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br), acessado em 10 de dezembro de 2013.

BARMI, A.-A. M.; AGHAZADEH, M.; ARHAMI, B.; SHIRI, H. M.; FAZL, A. A.; JANGJU E. Porous cobalt hydroxide nanosheets with excellent supercapacitive behavior. *Chem Phys Lett.* **541**, 65–69, 2012.

BENSON, P.; BRIGGS, G.W.D.; WYNNE-JONES, W.F.K. The cobalt hydroxide electrode-I. Structure and phase transitions of the hydroxides. *Electrochim. Acta*, **9**, 275-280, 1964.

BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the brazilian situation. *J. Power Sources*, **124**, 586-592, 2003.

BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; BRITO, D. O.; BRAÇADO, E. C. C.; COSTA, R. C. Reciclagem de baterias de íons de lítio de telefones celulares por processamento mecânico. XXII Salão de iniciação científica, 2010, RFGS.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. e BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias – funcionamento e impacto ambiental. *Quím. Nova Esc.*, **11**, 8-9, 2000.

BROUSSELY, M.; BIENSAN, P.; SIMON, B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. *Electrochim. Acta*, **45**, 3–22, 1999.

BROUSSELY, M.; PERTON, F.; BIENSAN, P.; BODET, J.M. ; LABAT, J.; LECERF, A. ; DELMAS, C. ; ROUGIER, A.; PÉRÈS, J.P..  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , a promising cathode for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, **54**, 109-114, 1995.

BROUSSELY, M.; ARCHDALE, G. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years. *J. Power Sources*, **136** (2), 386-394, 2004.

BROWNSON, J.R.S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Nanostructured  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt hydroxide thin films. *Electrochim. Acta*, **54**, 6637- 6644, 2009.

BRUCE, P. G.; SCROSATI B.; TARASCON, J.-M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int.*, **47**, 2930–2946, 2008.

BURKE, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources*, **91**, 37-50, 2000.

BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J.F.; AFONSO, J.C. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. *Quím. Nova*, **30** (4), 995-1000, 2007.

CASELLA, G. I.; GATTA, M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. *J. Electroanal Chem.*, **534**, 31-38, 2002.

CASTILLO, S., ANSART, F., LABERTY-ROBERT, C., PORTAL, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. *J. Power Sources*, **112**, 247-254, 2002.

CELANTE, V. G. Formação e caracterização de eletrodepósitos de cobre, cobalto-cobre e multicamadas cobalto-cobre a partir de baterias de íons de lítio exauridas. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. 155 p.

CHALONER-GILL, B. C.; SHACKLE, D. R.; ANDERSEN, T. N. A Vanadium-Based Cathode for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3575-3578, 2000.

CHANG, J. K.; WU, C. M.; SUN, I. W. Nano-architected  $\text{Co(OH)}_2$  electrodes constructed using an easily-manipulated electrochemical protocol for high-performance energy storage applications. *J. Mater. Chem.*, **20**, 3729-3735, 2010.

CHEN, J.-C.; HSU, C.-T.; HU, C.-C. Superior capacitive performances of binary nickel–cobalt hydroxide nanonetwork prepared by cathodic deposition. *J. Power Sources*, **253**, 205-213, 2014.

CONTESTABILE, M.; PANERO, S., SCROSATI, B. A Laboratory-Scale Lithium-Ion Battery Recycling Process. *J. Power Sources*, **83**, 75-78, 1999.

DELMAS, C.; MÉNÉTRIER, M.; CROGUENNEC, L.; LEVASSEUR, S.; PÉRÈS, J.P.; POUILLERIE, C.; PRADO, G.; FOURNÈS, L.; WEILL, F. Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1** (1), 11-19, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br). Acessado em 9 de fevereiro de 2014.

DIXINI, P. V. M.; CELANTE, V. G.; FREITAS, M. B. J. G., *et al.* Determinação de Co e Cu provenientes de baterias de íon-Li exauridas por Voltametria de Pulso Diferencial. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão – SP.

DOH, C.H.; JIN, B.S.; LIM, J.H.; MOON, S. Electrochemical Characteristics of Lithium Transition-Metal Oxide as an Anode Material in a Lithium Secondary Battery. *Korean J. Chem. Eng.*, **19** (5), 749-755, 2002.

DOH, C.H.; JIN, B.S.; LIM, J.H.; MOON, S. Electrochemical Characteristics of Lithium Transition-Metal Oxide as an Anode Material in a Lithium Secondary Battery. *Korean J. Chem. Eng.*, **19** (5), 749-755, 2002.

ELSAESSER, T.; BREUSING, M.; ROPERS, C. Ultrafast carrier dynamics in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 086809(4), 2009.

ESPINOSA, D. C. R. , TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem de baterias: análise da situação atual no Brasil. *RBCIAMB*, **2**, 14-20, 2005.

ESPINOSA, D.C.R.; BERNARDES, A.; TENÓRIO, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. *J. Power Sources*, **135**, 311-319, 2004.

ESPINOSA, D.C.R.; BERNARDES, A.; TENÓRIO, J. A. S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. *J. Power Sources*, **137**, 134-139, 2004.

FREITAS, M. B. J. G., GARCIA, E. M., CELANTE, V. G. Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries. *J Appl Electrochem*, **39**, 601–607, 2009.

FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M.; TARÔCO, H. A.; MATENCIO, T. ; DOMINGUES, R. Z.; SANTOS, J. A. F.; FERREIRA, R. V.; LORENÇON, E.; LIMA, D. Q. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as supercapacitor. *J. Appl. Electrochem.*, **42**, 361-366, 2012.

FREITAS, M. B. J. G; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **171**, 953-959, 2007.

FREITAS, M.B.J.G.; GARCIA, E.M.; SANTOS, J.S.; PEREIRA, E.C. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. *J. Power Sources*, **185**, 549-553, 2008.

GAO, Y.Y.; CHEN, S.L.; CAO, D.X.; WANG, G.L.; YIN, J.L. Electrochemical Capacitance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays Supported on Nickel Foam. *J. Power Sources*, **195** (6), 1757-1760, 2010.

GARCIA, E. M. Caracterização e reciclagem eletroquímica dos cátodos exauridos das baterias de íons de lítio de telefones celulares. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008. 127 p.

GONG, L.; LIU, X. Facile synthesis and capacitive characteristics of Co(OH)<sub>2</sub> nanoflakes via a solid-reaction route at room temperature. *Mater. Lett*, **65**, 2025-2028, 2011.



GOODENOUGH, J. B.; PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167–1176, 2013.

GUPTA, V.; GUPTA, S.; MIURA, N. Al-substituted  $\alpha$ -cobalt hydroxide synthesized by potentiostatic deposition method as an electrode material for redox-supercapacitors. *J. Power Sources*, **177**, 685-689, 2008.

GUPTA, V.; KUSAHARA, T.; TOYAMA, H.; GUPTA, S.; MIURA, N. Potentiostatically Deposited Nanostructured  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>: a High Performance Electrode Material for Redox-capacitors. *Electrochem. Commun.*, **9**, 2315-2319, 2007.

HABASHI, F. Handbook of extractive metallurgy. Ed. WILEY-VCH, 923-951, 1997.

HALLAJ, R.; AKHTARI, K.; SALIMI, A.; SOLTANIANC, S. Controlling of morphology and electrocatalytic properties of cobalt oxide nanostructures prepared by potentiodynamic deposition method. *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 512– 520, 2013.

HAN, S.; FENG, Z.; HU, L.; LI, Y.; HAO, J. Synthesis and electrochemical performance of  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem. Phys.*, **124**, 17-20, 2010.

HIGUCHI, E.; MIZUTA, T.; INOUE, H. Effect of Pretreatment on Electrochemical Properties of Positive Electrodes for Use in Ni-MH Batteries. *Electrochemistry*, **78**, 420-422, 2010.

HIGUCHI, E.; OTSUKA, H.; CHIKU, M.; INOUE, H. Effect of Pretreatment on the Surface Structure of a Co(OH)<sub>2</sub> Electrode. *J. Power Sources*, **248**, 762-768, 2014.

HOU, Y.; KONDOH, H.; SHIMOJO, M.; KOGURE, T.; OHTA, T. High Yield Preparation of uniform Cobalt Hydroxide and Oxide Nanoplatelets and their Characterization. *J. Phys. Chem.*, **110**, 19094-19098, 2005.

HOWARD, W. F.; SPOTNITZ, R. M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **165** (2): 887–891, 2007.

IHM, D.; NOH J.; KIM, J.Y. Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery. *J. Power Sources*, **109**, 388-393, 2002.

INOUE, H.; MIZUTA, T.; HIGUCHI, E. Effect of predischarging on electrochemical properties of positive electrodes for Ni-MH batteries. *ECS Trans.*, **25**, 113-119, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br), acessado em 11 de fevereiro de 2014.

JEONG, S.K.; MINORU, I.; YASUTOSHI, I.; TAKESHI A.; ZEMPACHI, O. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. *J. Power Sources*, **175**, 540-546, 2008.

JIANG, J.; LIU, J.; DING, R.; ZHU, J.; LI, Y.; HU, A.; LI, X.; HUANG, X. Large-scale uniform  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  long nanowire arrays grown on graphite as pseudocapacitor electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 99–103, 2011.

JIANG, J.; SHI, W.; SONG, S.; HAO, Q.; FAN, W.; XIA, X.; ZHANG, X.; WANG, Q.; LI, C.; YAN, D. Solvothermal synthesis and electrochemical performance in supercapacitors of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  flower-like nanostructures. *J. Power Sources*, **248**, 1281–1289, 2014.

KANAMURA, K., HOSHIKAWA, W., UMEGAKI, T., Electrochemical Characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathodes with Ti or Al Current Collectors. *J. Electrochem. Soc.* **149**, 339–345, 2002.

KANDALKAR, S. G.; GUNJAKAR, J. L.; LOKHANDE, C. D. Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5540–5544, 2008.

KANG, Y-M, KIM, K-T, KIM, J-H, KIM, H-S, LEE, P. S., LEE, J-Y, LIU, H. K., DOU, S. X. Electrochemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  mixture and  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  composite as anode materials for Li ion secondary batteries. *J. Power Sources*, **133**, 252–259, 2004.

KIM, K. J.; PARK, Y. R.; AHN, G. Y.; KIM, H. K.; KIM, C. S.; PARK, J. Y. Magnetic and optical properties of spinel  $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  thin films. *J. Magn. Magn. Mater.*, **300** (2), 300–305, 2006.

KONG, L.B.; LANGA, J.W.; LIU, M.; LUO, Y.C.; KANG, L. Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, **23**, 1194–1201, 2009.

KONG, L.B.; LIU, M.C.; LANG, J.W.; LIU, M.; LUO, Y.C. Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 571–577, 2011.

KOVAR P.; POPISIL M.; KAFUNKOVA E.; LANG K.; KOVANDA F. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with porphyrin anions: molecular simulations and experiments. *J Mol Model*, **16**, 223–233, 2010.

KUNG, C.-W.; CHEN, H.-W.; LIN, C.-Y.; VITTAL, R.; HO, K.-C. Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets via electrodeposition followed by ozone treatment and their application to high-performance supercapacitors. *J. Power Sources*, **214**, 91–99, 2012.

LANG, B J.; YAN, X.; XUE, Q. Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors. *J. Power Sources*, **196**, 7841–7846, 2011.

LEE, J.D. Química inorgânica não tão concisa. Ed. Edgar Blücher, 397–398, 1999.

LERIPIO, A. A. Gerenciamento de resíduos (2004). Disponível em: [www.eps.ufsc.br](http://www.eps.ufsc.br), acessado em 05 de maio de 2013.

LI, J. H.; SHI, P. X.; WANG, Z. F.; CHEN, Y.; CHANG, C. C. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, **77**(8), 1132–1136, 2009.

Li, Y.H.; Huang, K.L.; Yao, Z.F.; Liu, S.Q.; Qing, X.X. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film prepared by a chemical bath deposition for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, **56**, 2140-2144, 2011.

LICHUSINA, S.; CHODOSOVSKAJA, A.; LEINARTAS, K.; SELSKIS, A.; JUZELIUNAS, E. Sulfide-enhanced electrochemical capacitance of cobalt hydroxide on nanofibered parent substrate. *J. Solid State Electrochem.*, **14**, 1577-1584, 2010.

LIU, Z.; MA, R.; OSADA, M.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Selective and controlled synthesis of alpha- and beta-cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13869-13874, 2005.

LIU, H.-C.; YEN, S.-K. Characterization of thin films of electrolyte Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **166**, 478–484, 2007.

LONDON METAL EXCHANGE, [www.lme.com](http://www.lme.com), acessado em 08 de abril de 2014.

MEIER, H. G.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The electrochemical behaviour of cobalto in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 251-272, 1982.

MEIER, H. G.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The electrochemical behaviour of cobalto in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 367-379, 1982.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br), acessado em 09 de outubro de 2013.

MOCKENHAUPT, C.; ZEISKE, T.; LUTZ, H.D. Crystal structure of brucite-type cobalt hydroxide beta-Co{O(H,D)}<sub>2</sub> – Neutron diffraction, IR and Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, **443**, 191-196, 1998.

MOSHTEV, R.; JOHNSON, B. State of the art of commercial Li ion batteries. *J. Power Sources*, **91**, 86-91, 2000.

MURILLO, C. P.; RICHART, C. E.; SAMPAIO, D. P.. Qual o destino de pilhas, baterias e lâmpadas fluorescentes de quem estuda ou trabalha na UNICAMP? 1 Revista Ciências do Ambiente On-Line Fevereiro, 2007 Volume 3, Número. Departamento de Engenharia Mecânica/ UNICAMP.

MURPHY, D. W.; DI SALVO, F. J.; CARIDES, J. N.; WASZCZAK, J. V. Topochemical reactions or rutile related structures with lithium. *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1395-1402, 1978.

NOEL, M.; SURYANARAYANAN, V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *J. Power Sources*, **111**, 193-209, 2002.

OTSUKA, H.; CHIKU, M.; HIGUCHI, E.; INOUE, H. Characterization of pretreated  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -coated  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  positive electrode for Ni-MH batteries . *ECS Trans.*, **41**, 7-12, 2012.

PAN , A.; WANG ,Y.; XU, W.; NIE , Z.; LIANG, S.; NIE, Z.; WANG, C.; CAO, G.; ZHANG J. G. High-performance anode based on porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanodiscs. *J. Power Sources*, **255**, 125-129, 2014.

PEREIRA, E.C, MATSUSHIMA, T.; STRIXINO, F.T. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochim. Acta*, **51**, 1960-1966, 2006.

PERES, B. A., BERTUOL, D. A. Reciclagem de baterias de íons de lítio de aparelhos celulares: recuperação do solvente orgânico do eletrólito através da adsorção em carvão ativado. *REGET*, **5**, 850 - 856, 2012.

PROVAZI, K.; CAMPOS, B. A.; ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Metal Separation from Mixed Types of Batteries Using Selective Precipitation and Liquid-Liquid Extraction Technique. *Waste Manage.*, **31**, 59-64, 2011.

QIAO, R.; ZHANG, X.L.; QIU, R.; KIM, J.C.; KANG, Y.S. Morphological Transformation of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Microspheres from Solid to Flowerlike Hollow Core–Shell Structures. *Ch.Eur. J.*, **15**, 1886-1892, 2009.

QING, X.; LIU, S.; HUANG, K.; LV, K.; YANG, Y.; LU, Z.; FANG, D.; LIANG, X. Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance. *Electrochim. Acta*, **56**, 4985-4991, 2011.

SANTOS, J.S.; MATOS, R.; STRIXINO, F. T.; PEREIRA, E.C. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. *Electrochim. Acta*, **53**, 644-649, 2007.

SFP METALS - GLOBAL INDEPENDENT COBALT SPECIALISTS, [www.sfp-cobalt.co.uk](http://www.sfp-cobalt.co.uk), acessado em 31 de março de 2014.

SHAO-HORN , Y.; CROGUENNEC , L.; DELMAS, C.; NELSON, E. C.; O'KEEFEM, M. A. Atomic resolution of lithium ions in  $\text{LiCoO}_2$ . *Nature Mater.*, **2** (7), 464 – 467, 2003.

SHIM, H.-S.; SHINDE, V. R.; KIM, H. J.; SUNG, Y.-E.; KIM, W. B. Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode. *Thin Solid Films*, **516**, 8573–8578, 2008.

SOLVING THE E-WASTE PROBLEM, [www.step-initiative.org](http://www.step-initiative.org), acessado em 10 de março de 2014.

SUN, X., YANG, X. Q., MCBREEN, J., GAO, Y., YAKOVLEVA, M. V., XING, X. K., DAROUX, M.L. New phases and phase transitions observed in overcharged states of  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials. *J. Power Sources*, **97/98**, 274-276, 2001.

SUZAQUIM INDÚSTRIAS QUÍMICAS LTDA, [www.suzaquim.com.br](http://www.suzaquim.com.br), acessado em 22 de novembro de 2013.

TAKAHASHI, V. C. I. Reciclagem de baterias de íon de Li: condicionamento físico e extração do Co. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. 90 p.

TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. *Electroanalysis*, **2** (7), 499–510, 1990.

TANG, C.W.; WANG, C.B.; CHIEN, S.H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim. Acta*, **473**, 68-73, 2008.

TORRESI, R.M.; VARELA H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Quím. Nova*, **25** (2), 287-299, 2002.

TRIFONOVA, A.; WINTER, M.; BESENHARD, J.O. Structural and electrochemical characterization of tin-containing graphite compounds used as anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **174**, 800-804, 2007.

USGS MINERAL RESOURCES PROGRAM, [www.minerals.usgs.gov](http://www.minerals.usgs.gov), Acessado em 9 de março de 2014.

VIJAYANAND, S.; KANNAN, R.; POTDAR, H. S.; PILLAI, V. K.; JOY, P. A. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods as superior electrode material for supercapacitors and rechargeable Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, **43**, 995–1003, 2013.

WAGNER, M.R.; ALBERING, J.H.; MOELLER K.C.; BESENHARD J.O.; WINTER M. XRD evidence for the electrochemical formation of  $Li^+(PC)_yC_n^-$  in PC-based electrolytes. *Electrochem. Commun.*, **7**, 947-952, 2005.

WANG, B.; LIN, H.; YIN, Z. Hydrothermal synthesis of  $\beta$ -cobalt hydroxide with various morphologies in water/ethanol solutions. *Mater. Lett.* **65**, 41-43, 2011.

WANG, W.Z.; ZHOU, Q.; YANG, T.; WANG, L.; ZHANG, G. A room temperature solution-phase process to synthesize pure phase single-crystalline hexagonal cobalt hydroxide nanoplates, *J. Cryst. Growth*, **312**, 3485–3489, 2010.

WANG, X.F.; YOU, Z.; RUAN, D. B. A Hybrid Metal Oxide Supercapacitor in Aqueous KOH Electrolyte. *Chin. J. Chem.*, **24**, 1126-1132, 2006.

WANG, Y.; ZHANG, D.; LIU, H. A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media. *J. Power Sources*, **195**, 3135 – 3139, 2010.

WEIWEI, Z.; YANG, L.; HULIN, L.; XIAOGANG, Z. Preparation and characterization of hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres. *Mater. Lett.*, **62**, 772-774, 2008.

WEN, W.; WU, J.M.; TU, J.P. A novel solution combustion synthesis of cobalt oxide nanoparticles as negative-electrode materials for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, **513**, 592–596, 2012.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.*, **104**, 4271-4301, 2004.

WOLFF, E., CONCEIÇÃO, S. V. Resíduos sólidos: A reciclagem de pilhas e baterias no Brasil. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA/UFMG e Departamento de Engenharia de Produção da Universidade Federal de Minas Gerais. 2001.

XIA, X. H.; TU, J.P.; ZHANG, J.; XIANG, J. Y.; WANG, X. L.; ZHAO, X.B. Fast electrochromic properties of self-supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire array film. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **94**, 386–389, 2010.

XIA, X.H.; TU, J.P.; MAI, Y.J.; WANG, X.L.; GU, C.D.; ZHAO, X.B. Self-supported hydrothermal synthesized hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays with high supercapacitor capacitance. *J. Mater. Chem.*, **21**, 9319-9325, 2011.

XIE, W.; LI, Y.; LIU, Z. Q.; MASATAKE, H.; SHEN, W.J. Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods. *Nature*, **458**, 746-749, 2009.

XIONG, S.L.; YUAN, C.Z.; ZHANG, X.G.; XI, B.J.; QIAN, Y.T. Controllable synthesis of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors. *Chem. Eur. J.*, **15**, 5320-5326, 2009.

XU, J., THOMAS, H. R., FRANCIS, R. W., LUM, K. R., WANG, J., LIANG, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. Power Sources*, **177**, 512-527, 2008.

XU, J.; GAO, L.; CAO, J.Y.; WANG, W.C.; CHEN, Z.D. Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanotubes as supercapacitor material. *Electrochim. Acta*, **56**, 732-736, 2010.

XU, R.; ZENG, H. C. Mechanistic investigation on self-redox decompositions of cobalt-hydroxide-nitrate compounds with different nitrate anion configurations in interlayer space. *Chem. Mater.*, **15**, 2040-2048, 2003.

XU, X.; LEE, S.; JEONG, S.; KIM, Y.; CHO, J. Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics. *Mater. Today*, **16**, 487-495, 2013.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 111–119, 2010.

YAO, Y.; ZHAO, X.; MA, L.; QIN, T.N.; YANG, M.; DING, Y. Electrochemical properties of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  powders as an anode in an alkaline battery. *J. Mater. Sci.*, **45**, 3752-3756, 2010.

YOSHINO, A.; SANECHIKA, K.; NAKAJIMA, T. Japanese Patent 1989293, 1985.

ZHANG, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **164**, 351–364, 2007.

ZHANG, J.; KONG, L. B.; CAI, J. J.; LUO, Y. C.; KANG, L. Nanoflake-like cobalt hydroxide/ordered mesoporous carbon composite for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.*, **14**, 2065–2075, 2010.

ZHANG, S.S.; JOW, T. R.; AMINE, K.; HENRIKSEN, G. L. LiPF<sub>6</sub>–EC–EMC electrolyte for li-ion batteries. *J. Power Sources*, **107**(1), 18–23, 2002.

ZHAO, D.D.; BAO, S.J.; ZHOU, W.J.; LI, H.L. Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. *Electrochem. Commun.*, **9**, 869–874, 2007.

ZHAO, T.; JIANG, H.; J. MA. Surfactant-assisted electrochemical deposition of  $\alpha$ -cobalt hydroxide for supercapacitors. *J. Power Sources*, **196**, 860–864, 2011.

ZHAO, G.; XU, Z.; ZHANG, L.; SUN, K. Hierarchical porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films with size-adjustable pores as Li ion battery anodes with excellent rate performances. *Electrochim. Acta*, **114**, 251–258, 2013.

ZHENG, J.; LIU, J.; LV, D.; KUANG, Q.; JIANG, Z.; XIE, Z.; HUANG, R.; ZHENG, L. A Facile synthesis of flower-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> porous spheres for the lithium-ion battery electrode. *J. Solid State Chem.*, **183**, 600–605, 2010.

ZHOU, W.-J.; XU, M.-W.; ZHAO, D.-D.; XU, C.-L.; LI, H.-L. Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **117**, 55–60, 2009.

ZHOU, W.-J.; ZHAO, D.-D.; XU, M.-W.; XU, C.-L.; LI, H.-L. Effects of the electrodeposition potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films. *Electrochim. Acta*, **53**, 7210–7219, 2008.

ZHU, S.-G.; HE, W.-Z.; LI, G.-M.; ZHOU, X.; ZHANG, X.-J.; HUANG, J.-W. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, 2274–2281, 2012.

ZHU, T.; CHEN, J. S.; LOU, X. W. Shape-controlled Synthesis of Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures for Application in Supercapacitors. *J. Mater. Chem.*, **20**, 7015–7020, 2010.